

Universidade Estadual Paulista – UNESP

“Júlio de Mesquita Filho”

Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

POSMAT – Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

**Bruno Henrique de Santana Gois**

“Desenvolvimento e caracterização de nanofibras condutoras de poli(álcool vinílico) com poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado) (PVA/PEDO:PSS) e polipirrol (PVA/PPy), obtidas por eletrofiação para aplicação em sensores”

Presidente Prudente  
2020

Bruno Henrique de Santana Gois

“Desenvolvimento e caracterização de nanofibras condutoras de poli(álcool  
vinílico) com poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado)  
(PVA/PEDO:PSS) e polipirrol (PVA/PPy), obtidas por eletrofiação para  
aplicação em sensores”

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do  
título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de  
Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e  
Tecnologia de Materiais, sob orientação da Prof. Dr. Deuber  
Lincon da Silva Agostini

Presidente Prudente  
2020

G616d

Gois, Bruno Henrique de Santana

Desenvolvimento e caracterização de nanofibras condutoras de poli(álcool vinílico) com poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado) (PVA/PEDO:PSS) e polipirrol (PVA/PPy), obtidas por eletrofiação para aplicação em sensores / Bruno Henrique de Santana Gois. -- Presidente Prudente, 2020  
70 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente

Orientadora: Deuber Lincon da Silva Agostini

1. Eletrofiação. 2. Nanofibras. 3. Polímero condutor. 4. Sensores. I. Título. Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a). Essa ficha não pode ser modificada.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado de BRUNO HENRIQUE DE SANTANA GOIS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 06 dias do mês de março do ano de 2020, às 14:30 horas, no(a) FCT/PRESIDENTE PRUDENTE, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA do(a) Instituto de Física / Universidade Federal do Mato Grosso do Sul - UFMS, Prof. Dr. PEDRO HENRIQUE BENITES AOKI do(a) Departamento de Biotecnologia / Faculdade de Ciências e Letras de Assis - UNESP, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de BRUNO HENRIQUE DE SANTANA GOIS, intitulada **Desenvolvimento e caracterização de nanofibras condutoras de poli(álcool vinílico) com poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado) (PVA/PEDO:PSS) e polipirrol (PVA/PPy) obtidas por eletrofição para aplicação em sensores.** Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado \_\_\_\_\_ . Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI *videoconferencia*  
Prof. Dr. CÍCERO RAFAEL CENA DA SILVA *Cícero R. Cena*  
Prof. Dr. PEDRO HENRIQUE BENITES AOKI *videoconferencia*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais e meu irmão, por estarem sempre comigo ao longo desta jornada. A minha namorada Juvilhana por todo amor, carinho e paciência dispensada em todos esses anos.

Agradeço ao Prof. Dr. Deuber pela orientação e por todo apoio dado para o desenvolvimento e execução desse trabalho e por ter tido toda a paciência para me orientar nas mais diversas situações, um ótimo orientador que sempre esteve a disposição para ajudar em tudo que eu precisasse.

Aos amigos e companheiros do grupo LabElTec, André, Vagner, Pedro, Vilson e Giovana pelo excelente convívio e as risadas sempre dadas.

Aos amigos dos grupos LOFF e LaDSOr, pela ajuda de sempre com as mediadas elétricas.

A Glenda por realizar as imagens MEV sempre que precisava.

A Profa. Dra. Claudia Merlini, da Universidade Federal de Santa Catarina-UFSC – Campus de Blumenau, pela ajuda na síntese do polipirrol.

Ao programa de pós-graduação POSMAT e a UNESP.

Agradeço ao CNPEM- LNNano– LMF pela fabricação dos eletrodos interdigitados, a FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro, pois sem estas instituições este trabalho não poderia ser realizado.

**O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de  
Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.**

*“Mar calmo nunca fez bom marinheiro.”*

*(Autor desconhecido)*

GOIS, Bruno H. S. **Desenvolvimento e caracterização de nanofibras condutoras de poli(álcool vinílico) com poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado) (PVA/PEDO:PSS) e polipirrol (PVA/PPy), obtidas por eletrofição para aplicação em sensores.** Dissertação de Mestrado (Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2020.

## **Resumo**

Neste trabalho foram produzidas nanofibras eletrofiadas constituídas de poli(álcool vinílico) (PVA) com poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estireno sulfonado) (PEDOT:PSS) (PVA/PEDOT:PSS) e nanofibras de poli(álcool vinílico) (PVA) com polipirrol (PPy) (PVA/PPy) com propriedades elétricas para utilização como sensores de gás. O PVA é um polímero isolante, solúvel em água com elevado peso molecular que lhe confere as características ideais para a produção de nanofibras, sendo este usado como polímero de suporte para os polímeros condutores PEDOT:PSS e PPy. Foram investigados o efeito das diferentes concentrações de PVA na produção das nanofibras eletrofiadas, onde a concentração de 6% apresentou os melhores resultados na formação de nanofibras. Também foram investigados a influência das concentrações de PEDOT:PSS e PPy na estrutura e propriedades das nanofibras eletrofiadas, através da análise morfológica e resistividade elétrica, no qual obteve-se a formação de nanofibras para todas as concentrações. Em seguida as nanofibras foram depositadas em eletrodos interdigitados para a realização das caracterizações elétricas e teste como sensor de gás, no qual comprovou-se a sensibilidade das nanofibras constituídas de condutor/isolante na presença de gás amônia (NH<sub>3</sub>).

**Palavras-chaves:** Eletrofição, nanofibras, polímero condutor, sensores

## **Abstract**

In this work were produced electrospun nanofibers of polyvinyl alcohol (PVA) with poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(sulfonated styrene) (PEDOT:PSS) (PVA/PEDOT:PSS) and poly(vinyl alcohol) nanofibers (PVA) with polypyrrole (PPy) (PVA/PPy) with electrical properties for use as gas sensors. PVA is a high molecular weight water soluble insulating polymer which gives it the ideal characteristics for the production of nanofiber, which is used as a support polymer for the PEDOT:PSS and PPy conductive polymers. It was investigated the effect of different PVA concentrations on the production of electrospun nanofibers, where the 6% concentration showed the best results in the formation of nanofibers. The influence of PEDOT:PSS and PPy concentrations on the structure and properties of nanofibers was also investigated, through morphological analysis and electrical resistivity, which obtained the formation of nanofibers for all concentrations. Then the nanofibers were deposited on interdigitated electrodes to perform the electrical characterization and test as a gas sensor, which proved the sensitivity of conductor / insulating nanofibers in the presence of ammonia gas (NH<sub>3</sub>).

**Keywords:** Electrospinning, nanofibers, conjugated polymer, sensors

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Esquema representativo da formação de um polímero.....	13
<b>Figura 2:</b> Estrutura do álcool vinílico (a) e a estrutura do PVA (b) [16]. .....	14
<b>Figura 3:</b> Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger [27].....	16
<b>Figura 4:</b> Estrutura de alguns polímeros condutores[25] .....	17
<b>Figura 5:</b> Representação Esquemática da Hibridização $sp^2$ [32].....	18
<b>Figura 6:</b> Condutividade elétrica de diferentes tipos de materiais. ....	18
<b>Figura 7:</b> Cadeia principal do PEDOT [36]. ....	20
<b>Figura 8:</b> Estrutura química do PEDOT (acima) e PSS (abaixo) [39]. ....	20
<b>Figura 9:</b> Oxidação do pirrol com cloreto férrico produzindo o polipirrol [47]. ....	21
<b>Figura 10:</b> Estrutura química da unidade de repetição para; a) PPy neutro, b) polaron e c) bipolaron [30]. ....	23
<b>Figura 11:</b> Diagramas de energia eletrônica (a) PPy neutro, (b) polaron, (c) bipolaron e totalmente dopado [30].....	23
<b>Figura 12:</b> Sistema de Eletrofição .....	28
<b>Figura 13:</b> Cone de Taylor .....	30
<b>Figura 14:</b> Sistema de eletrofição montado no laboratório (a), coletor rotativo (b), fonte de alta tensão (c) e bomba de infusão (d).....	32
<b>Figura 15:</b> Representação do IDE utilizado com dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100 $\mu$ m de largura (w). ....	33
<b>Figura 16:</b> Procedimento experimental empregado na reação de polimerização oxidativa do pirrol, (a) dispersão do pirrol com o surfactante aniônico, (b) solubilização do cloreto férrico, (c) adição gota a gota da solução de cloreto férrico à dispersão aquosa contendo pirrol e DBSA, (d) filtragem do PPy.DBSA, (e) secagem do PPy.DBSA. ....	35
<b>Figura 17:</b> Fonte Keithley 238 (a) e porta amostras para as medidas de caracterização elétrica (b-d). ....	37
<b>Figura 18:</b> Sistema para detecção de gases. (1) linha com gás $N_2$ , (2) linha no qual é produzido o gás amônia em (3) e (4) localização do elemento sensor acoplado a um equipamento de medida elétrica DC. ....	38
<b>Figura 19:</b> Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas do PVA na concentração 4% (a-b), 6% (c-d), 8% (e-f) e 10% (g-h) e as frequências da distribuição do diâmetro. ....	42
<b>Figura 20:</b> Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas do PEDOT:PSS/PVA nas concentrações 1% (a-b); 2,5% (c-d); 5% (e-f) e 10% (g-h) e as frequências da distribuição do diâmetro. ....	44
<b>Figura 21:</b> Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas do PPy.DBSA/PVA nas concentrações 1% (a-b); 2,5% (c-d); 5% (e-f) e 10% (g-h) e as frequências da distribuição do diâmetro. ....	46
<b>Figura 22:</b> Nanofibras eletrofiadas sobre o IDE. ....	47
<b>Figura 23:</b> Curva característica I vs. V nos eletrodos recobertos com fibras eletrofiadas de PEDOT:PSS/PVA em diferentes proporções mássicas de PEDOT:PSS. ....	48
<b>Figura 24:</b> Resistividade elétrica versus concentração de PEDOT:PSS das amostras PEDOT:PSS/PVA. ....	49

<b>Figura 25:</b> Curva característica I vs. V nos eletrodos recobertos com fibras eletrofiadas de PPy.dbsa/PVA em diferentes proporções mássicas de PPy.DBSA.....	50
<b>Figura 26:</b> Resistividade elétrica versus concentração de PPy.DBSA das amostras PPy.DBSA/PVA.....	50
<b>Figura 27:</b> Gráficos das medidas de gás com o PEDOT:PSS em diferentes concentrações...	52
<b>Figura 28:</b> Ilustração esquemática do funcionamento entre o PEDOT e o gás amônia [5]. ...	53
<b>Figura 29:</b> Gráficos das medidas de gás com o PPy.DBSA em diferentes concentrações. ....	54

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	11
CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
1.1. Polímeros.....	13
1.1.1. Poli(álcool vinílico) - PVA.....	14
1.1.2. Polímeros condutores.....	15
1.1.2.1. Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estireno sulfonado) - PEDOT:PSS.....	19
1.1.2.2. Polipirrol - PPy.....	21
1.2. Sensores.....	24
1.3. Técnica de Eletrofiação.....	27
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
2.1. MATERIAIS.....	31
2.1.1. Reagentes.....	31
2.1.2. Sistema de eletrofiação.....	31
2.1.3. Substrato.....	32
2.2. MÉTODOS.....	34
2.2.1. Síntese do PPy.....	34
2.2.2. Preparação das soluções de PVA para eletrofiação.....	35
2.2.3. Preparação das soluções de PEDOT:PSS/PVA para eletrofiação.....	35
2.2.4. Preparação das soluções de PPy.DBSA/PVA para eletrofiação.....	36
2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	36
2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
2.3.2. Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC).....	37
2.3.3. Caracterização do Dispositivo Sensor de Gás.....	38
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
3.1.1. MEV das nanofibras de PVA.....	40
3.1.2. MEV das nanofibras PEDOT:PSS/PVA.....	43
3.1.3. MEV das nanofibras PPy.DBSA/PVA.....	45
3.2. Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC).....	47
3.3. Sensor de gás.....	51
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO.....	56
CAPÍTULO 5 - PRÓXIMAS ETAPAS E EXPECTATIVAS.....	57

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	58
----------------------------------	----

## INTRODUÇÃO

Nos últimos anos o avanço nas pesquisas de polímeros condutores promoveram o desenvolvimento de diversos dispositivos baseados em materiais orgânicos, tais como os diodos emissores de luz [1], transistores de efeito de campo [2], células solares [3] e sensores químicos [4]. Os polímeros condutores oferecem vantagens em relação aos materiais inorgânicos, podendo produzir dispositivos de baixo custo, leves e flexíveis [5,6].

Existem muitos esforços para a fabricação de materiais utilizando polímeros condutores em escala nanométrica, devido às suas características físicas e químicas originárias de suas pequenas dimensões e alta área superficial. Neste cenário a técnica de eletrofiação está sendo extensivamente investigada, devido às suas características, incluindo simplicidade, acessibilidade e possibilidade de produção em massa de fibras [5,6].

A técnica de eletrofiação é um método simples, versátil e vantajoso para se obter fibras de materiais poliméricos com estruturas porosas, possibilitando características estruturais morfológicas com escala nanométrica [7–9], sendo utilizadas em diversas aplicações, tais como engenharia biomédica, materiais para curativos, filtração por separação, sensores químicos, etc. [7,8,10]. Porém, ainda é um desafio a produção de sensores baseados em membranas flexíveis constituídas de nanofibras para a detecção de espécies química. A determinação rápida e precisa de gases tóxicos, tais como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  e compostos orgânicos voláteis (*Volatile Organic Compounds – VOCs*) é de grande importância nas análises de ambientes como em indústrias, na produção de produtos de limpeza, fertilizantes, produção de plásticos, frigoríficos, etc., pois, a amônia por exemplo, é um gás incolor com odor pungente e sufocante, que pode causar queimaduras de primeiro e segundo grau na via oral do ser humano [11].

O avanço do dispositivo de detecção de gás requer dispositivos eletrônicos compactos, miniaturizados, confiáveis e de baixo custo para um amplo espectro de usos, por exemplo, monitoramento da qualidade do ar, diagnóstico médico, controle da qualidade dos

alimentos ou segurança de processos industriais. Os sensores de gás são compostos de dois tipos, baseados em (i) polímeros condutores orgânicos e (ii) óxidos metálicos inorgânicos. Entre os polímeros condutores mais utilizados estão a polianilina (PANI), poli (3,4-etileno-dioxitiofeno) (PEDOT), polipirrol (PPy), politiofenos (PTs), entre outros polímeros condutores [12].

Desta maneira há a necessidade do desenvolvimento de sensores para a detecção de gases tóxicos, com modelos portáteis, reversíveis e que tenham seu funcionamento em baixa potência. Os sensores baseados em nanofibras de polímeros semicondutores mostram-se promissores, pois normalmente exibem uma alta sensibilidade [13] e menor tempo de resposta quando comparados com os sensores constituídos de filmes finos[5].

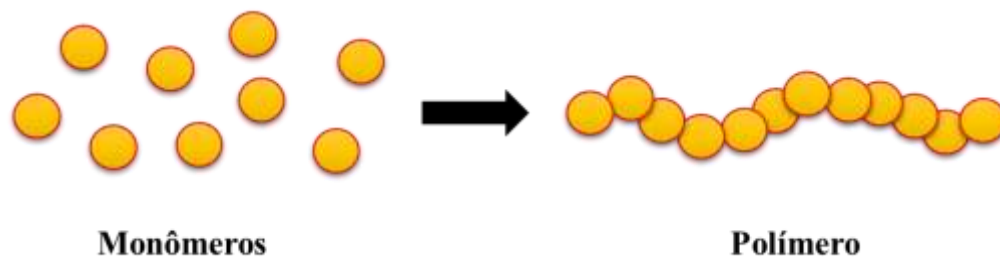
Dentro deste contexto, este trabalho visa realizar o estudo morfológico e das propriedades elétricas das nanofibras de PVA com PEDOT:PSS e PVA com PPy, sendo essas produzidas por meio da técnica de eletrofiação, onde foram fabricadas nanofibras destes polímeros em diferentes concentrações do semicondutor orgânico, logo que não é possível obter nanofibras eletrofiadas apenas dos polímeros condutores PEDOT:PSS e PPy, devido eles não apresentarem boas propriedades mecânicas, como a viscosidade para a eletrofiação, sendo assim é utilizado o PVA como matriz polimérica, foram calculadas as condutividades elétricas e a aplicação no formato de sensores elétricos, no qual as nanofibras foram utilizadas para detecção de  $\text{NH}_3$ .

## CAPÍTULO 1 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. Polímeros

Desde a Grécia antiga toda a matéria é classificada como animal, vegetal e mineral, porém, em grande maioria, todas são compostas por cadeias poliméricas, que são importante para a vida e para o desenvolvimento tecnológico nos dias atuais[14].

A palavra “polímero” é derivada do grego *poly* = muitas e *meros* = partes, o termo foi criado pelo químico Jöns Jacob Berzelius no ano de 1832 para compostos de múltiplas massas moleculares, o polímero é uma molécula longa que consiste de unidades de repetição (monômeros) unidas de ponta a ponta [15], conforme ilustrado na Figura 1.



**Figura 1:** Esquema representativo da formação de um polímero.

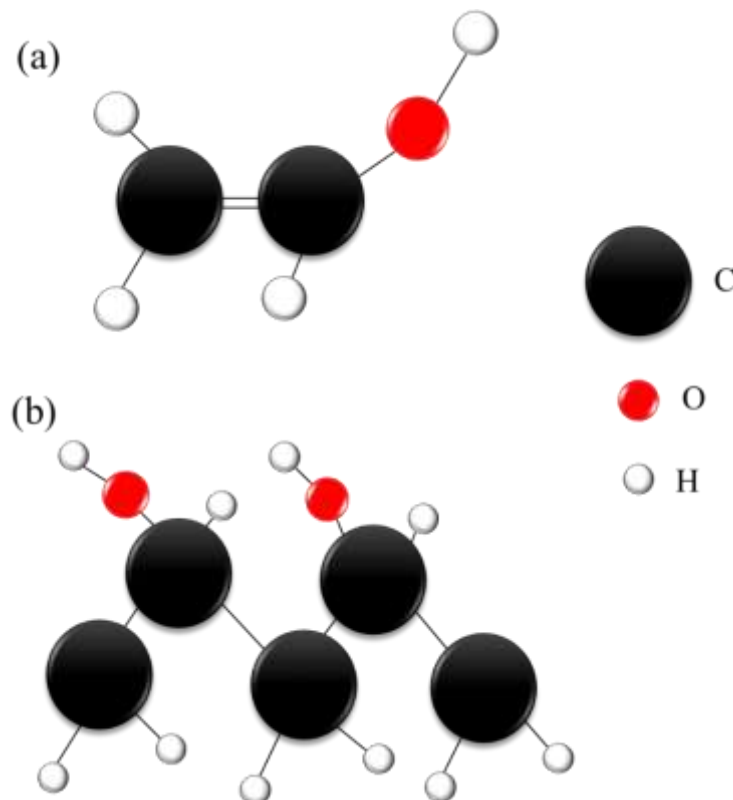
Os polímeros são a base para toda a vida animal e vegetal, estão presentes nos polissacarídeos, proteínas e ácidos nucleicos. Na engenharia civil, estão presentes nas vigas de madeira e nos sistemas de isolamentos. Em nosso dia-a-dia encontramos em diversas aplicações, dentro de casa são encontrados em nossos tapetes, sacolas, canos de água, nos brinquedos de plásticos, em todo material feito de tecidos, desde roupas, travesseiros até os cobertores, dentro da geladeira está presente nas comidas, como em carnes, pães, legumes e bolachas. Em nosso meio de comunicação, são os componentes mais utilizados nas televisões, celulares, computadores, jornais e fibras óticas. No meio de transporte, estão presentes em carros, aviões e embarcações. Na natureza estão nas folhas, arvores e no solo. Portanto

verificamos que os polímeros estão definitivamente envolvidos em nosso dia-a-dia e nas atividades que realizamos.

Os polímeros ganharam bastante atenção por serem mais baratos e versáteis, quando comparados com outros materiais não poliméricos, por possuírem características físicas e químicas desejáveis para cada aplicação de maneira mais eficaz.

### 1.1.1. Poli(álcool vinílico) - PVA

O Poli(álcool vinílico) PVA é um polímero sintético linear produzido através da hidrólise poli(acetato de vinila) para remover os grupos acetato. A Figura 2 apresenta a estrutura química do álcool vinílico e do PVA [16]. Foi sintetizado pela primeira vez em 1924, por Herrman e Haehnel, pela hidrólise do poli(acetato de vinila) em etanol com hidróxido de potássio [17].



**Figura 2:** Estrutura do álcool vinílico (a) e a estrutura do PVA (b) [16].

O PVA é resistente à maioria dos solventes orgânicos como, por exemplo, benzeno, tolueno, acetato de etila, acetato de butila, éter etílico e outros. Quanto maior o grau de hidrólise na polimerização do PVA, menor a solubilidade em água e mais difícil é de cristalizar, isso ocorre porque devido ao elevado número de hidroxilas leva à formação de ligações de hidrogênio fortes entre grupos hidroxilas intra e inter moleculares, impedindo sua solubilização em água [18]. Portanto a solubilização do PVA 100% hidrolisado em água requer temperaturas elevadas devido à alta energia associada à dissolução da fase cristalina. Após a dissolução, o PVA mantém-se em solução aquosa mesmo em temperatura ambiente.

O PVA tem sido de grande interesse devido às suas vantagens de natureza não tóxica, fácil processabilidade, biocompatibilidade e boas propriedades mecânicas, é utilizado como produto industrial e comercial devido ao seu baixo impacto ambiental, flexibilidade, resistência à tensão, durabilidade, solubilidade aquosa e biodegradabilidade [16], as resinas possuem ampla aplicação, como fibras para roupas, indústrias de adesivos e aglutinantes, filmes, membranas e a produção de materiais para sistemas de liberação de fármacos [19], é usado como biomaterial devido às suas propriedades biocompatíveis, não-tóxicas, não carcinogênicas [20]. Por possuir um elevado peso molecular o PVA é ideal para a produção de nanofibras através da técnica de eletrofiação [21], servindo como material de suporte para os polímeros condutores PEDOT:PSS e PPy [22–24].

### **1.1.2. Polímeros condutores**

A partir da Segunda Guerra mundial houve uma ampla popularização do uso de polímeros pela sociedade, onde surgiram diversas pesquisas envolvendo os polímeros, as quais buscavam associar as propriedades elétricas dos metais às propriedades mecânicas dos polímeros pela incorporação de cargas condutoras, criando, assim os denominados “polímeros condutores extrínsecos” [25].

A descoberta dos polímeros intrinsecamente condutores (PICs) ocorreu de forma acidental no laboratório de Hideki Shirakawa do instituto de Tecnologia de Tóquio, em 1976, quando um aluno de Shirakawa na tentativa de sintetizar o poliacetileno produziu um filme prateado parecido com uma folha de alumínio sendo totalmente diferente do que se esperava, um pó preto. Ao rever a metodologia utilizada pelo aluno, verificou-se que ele havia utilizado uma quantidade de catalizador 1000 vezes maior do que o necessário.

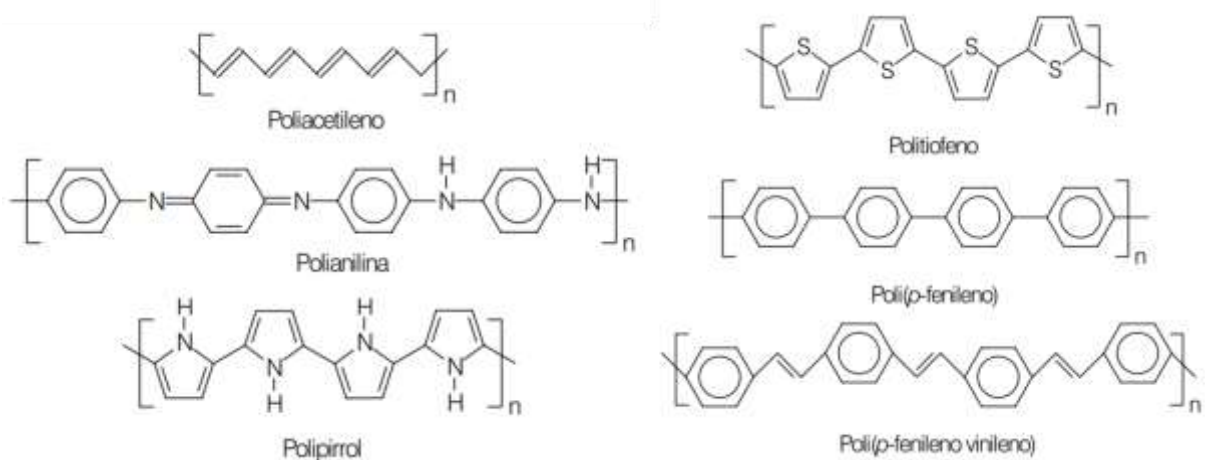
As novas características apresentadas pelo material chamou a atenção de Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger, que juntamente com Shirakawa (Figura 3) trabalharam na Universidade da Pensilvânia, EUA em 1977, verificaram ser possível aumentar a condutividade elétrica do poliacetileno pela dopagem com Iodo, no entanto, a condutividade desses filmes foi relativamente modesta, cerca de  $10^{-8}$ – $10^{-7}$  e  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  S/m, respectivamente, para o poli(cis-acetileno) e o poli(trans- acetileno) [25,26]. Este trabalho proporcionou a estes pesquisadores o prêmio Nobel de Química em 2000 [27].



**Figura 3:** Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid e Alan Heeger [27].

Na década de 80, Naarmann e Theophilou incrementaram ainda mais a condutividade do poliacetileno, utilizando de um novo catalisador e orientando o filme por estiramento, com isso obtiveram uma condutividade semelhante à do cobre em temperatura ambiente cerca de  $10^6$ S.cm<sup>-1</sup> [28], mostrando que um polímero orgânico pode ser bom condutor de eletricidade.

Polímeros condutores contêm em sua estrutura alternância de ligações simples e duplas entre carbonos na cadeia polimérica, as ligações duplas conjugadas são responsáveis pela superposição das nuvens eletrônicas contribuindo, portanto, para a condução[25]. Por essa característica estes materiais também são chamados de polímeros conjugados. Alguns polímeros conjugados mais comuns são: o poli(p-fenileno), poli(p-fenileno), politiofeno, polipirrol e a polianilina, entre outros [25,29], exemplos destes polímeros podem ser visto na Figura 4.

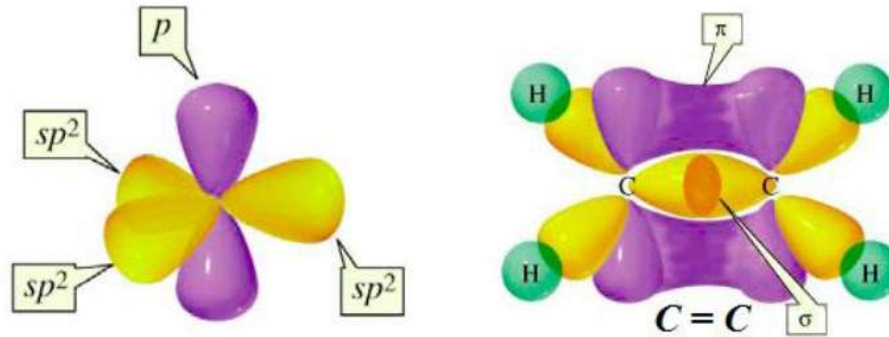


**Figura 4:** Estrutura de alguns polímeros condutores[25]

A alternância das ligações simples entre os carbonos chamada de  $\sigma$ , e as ligações duplas chamada de  $\pi$ , é a característica essencial dos polímeros condutores, onde são responsáveis pela superposição das nuvens eletrônicas contribuindo, portanto, para a condução elétrica [7,30,31].

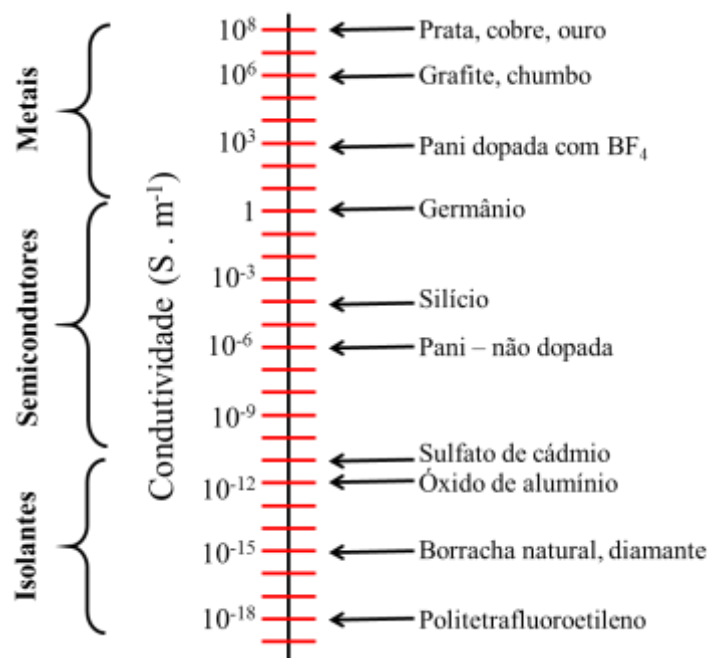
Enquanto uma ligação  $\sigma$  é forte e contém elétrons fortemente localizados formado pela sobreposição dos orbitais híbridos  $sp^2$ , uma ligação  $\pi$  formada pela sobreposição dos orbitais  $p_z$  é mais fraca e os elétrons são menos localizados, dando origem a orbitais estendidos vazios  $\pi^*$  (vazios) e preenchidos  $\pi$  (ocupados) (Figura 5), formando orbitais moleculares análogos às bandas de condução e de valência nos semicondutores inorgânicos. Denominados de HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular*

*orbital*), a diferença de energia entre esses orbitais está entre 1 e 4 eV, tornando esses polímeros de grande interesse.



**Figura 5:** Representação Esquemática da Hibridização  $sp^2$  [32].

A condutividade elétrica é uma propriedade física que pode variar algumas ordens de magnitude, variando de  $10^{-22}$  S.cm<sup>-1</sup> para os melhores isolantes até  $10^{10}$  S.cm<sup>-1</sup> para os melhores condutores, como mostrado na Figura 6 [29].



**Figura 6:** Condutividade elétrica de diferentes tipos de materiais.

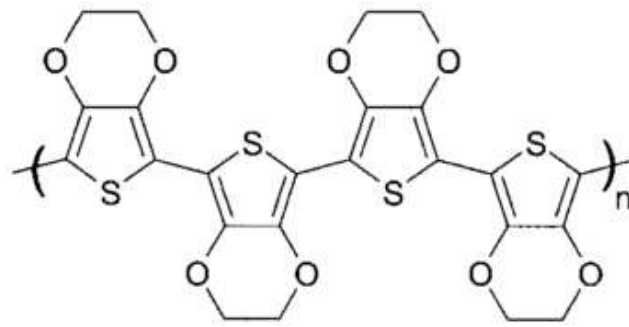
Semelhante aos semicondutores inorgânicos, como o silício, os polímeros conjugados apresentam condutividades muito baixas em seu estado primitivo. No entanto, como são moléculas orgânicas, existe uma variedade de maneiras de introduzir cargas nesse

material e alterar radicalmente suas propriedades eletrônicas. O primeiro modo de introdução de carga é o chamado dopagem química. Por exemplo, o poliacetileno é tratado com iodo que oxida a cadeia do polímero. O polímero fica carregado positivamente e o iodeto é formado como contra-íon [31].

Ao contrário da dopagem substitucional que ocorre para os semicondutores inorgânicos, nos polímeros condutores a dopagem se refere a uma reação química de oxidação ou redução, os íons ou moléculas dopantes são posicionados intersticialmente entre as cadeias nos polímeros conjugados, e doam ou aceitam cargas da cadeia polimérica. Neste caso, o contraíon não é covalentemente ligado ao polímero, mas apenas atraído pela força de Coulomb. Em alguns casos chamados de auto-dopantes, esses dopantes são covalentemente ligados a cadeia do polímero [33]. Em ambos os casos, novos estados eletrônicos são criados e um material anteriormente semicondutor se torna condutor. A presença dos elétrons  $\pi$  ao longo da cadeia confere a esses materiais um baixo potencial de oxidação, que permite que eles sejam facilmente oxidados ou reduzidos, de forma reversível, usualmente, a partir do uso de agentes de transferência de cargas (dopantes) [31,33].

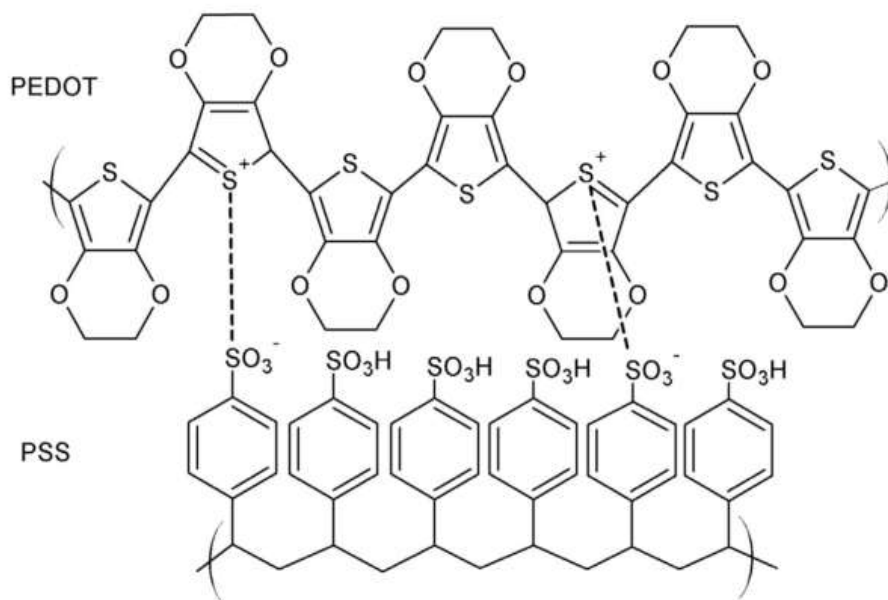
#### **1.1.2.1. Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):poli(estireno sulfonado) - PEDOT:PSS**

Desde a descoberta de Shirakawa, Heeger e MacDiarmid, o campo dos polímeros condutores tem atraído o grande interesse de cientistas e grandes empresas. Dentre os polímeros condutores amplamente utilizados, os polímeros heterocíclicos aromáticos apresentam vantagens por não serem tóxicos e possuírem boas propriedades físico-químicas [34,35]. Os polímeros heterocíclicos aromáticos, polímeros a base de tiofeno, como o poli (3,4-etilenodioxítiofeno) (PEDOT), foi sintetizado em meados da década de 80 por cientistas da Bayer AG na Alemanha cuja cadeia principal está apresentada na Figura 7 [36].



**Figura 7:** Cadeia principal do PEDOT [36].

O PEDOT quando sintetizado apresenta caráter insolúvel e infusível, fazendo com que sua aplicação seja limitada devido não apresentar solubilidade em diferentes solventes [36]. Essa limitação é superada combinando-o com um polieletrólito solúvel em água, o poli (ácido estireno sulfônico) (PSS), que funciona como dispersante do monômero e dopante, produzindo uma microdispersão estável e de coloração azul intenso de PEDOT:PSS (Figura 8) [37], onde pode ser obtida uma dispersão aquosa que pode ser moldada em filmes finos [38].



**Figura 8:** Estrutura química do PEDOT (acima) e PSS (abaixo) [39].

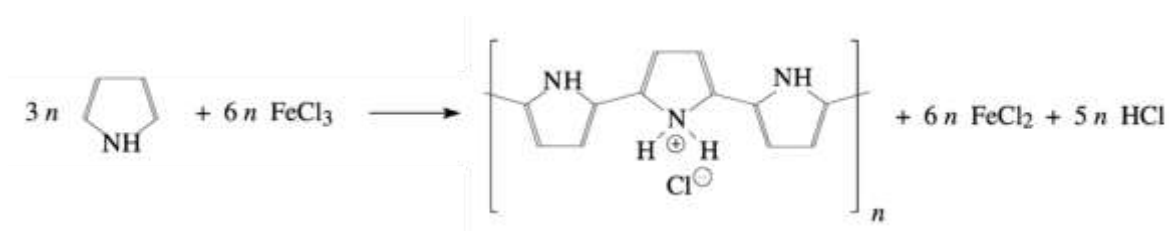
O PEDOT é utilizado em diversas aplicações, por exemplo como eletrodo para diodos emissores de luz (LEDs) [40], fotovoltaico [41], memórias [42], transistores de efeito de campo [43] e sensores de gás [5,39,44].

### 1.1.2.2. Polipirrol - PPy

O PPy foi sintetizado pela primeira vez em 1916, e desde então vem sendo muito estudado devido suas propriedades, como a boa estabilidade térmica e boa condutividade elétrica [45].

O PPy é um polímero condutor bem conhecido, com propriedades metálicas, termicamente inerte e com relativa facilidade na síntese [46]. A técnica mais utilizada para a polimerização do polipirrol é a polimerização oxidativa, no qual agentes oxidantes são adicionados à uma solução aquosa contendo o monômero pirrol, resultando em um pó precipitado na solução [34,47].

Omastová *et. al.* [47] realizaram a polimerização oxidativa do pirrol utilizando  $\text{FeCl}_3$  como agente oxidante do monômero pirrol, na proporção molar 2/3  $\text{FeCl}_3$ /pirrol, obtendo o PPy, como é mostrado na reação apresentada na Figura 9.



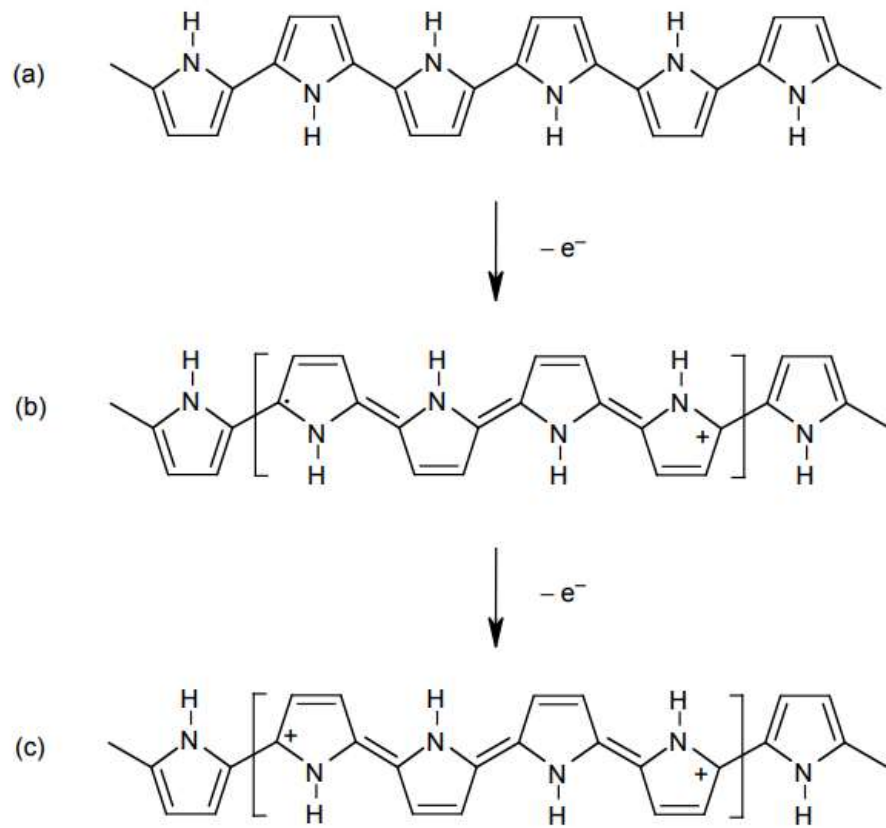
**Figura 9:** Oxidação do pirrol com cloreto férrico produzindo o polipirrol [47].

O PPy é utilizado em diversas aplicações, tais como biossensores [48], plataforma para crescimento de células [49,50], eletrodo de bateria [51], células solares [52], proteção contra corrosão [53], músculos artificiais [54] e sensores de gás [4].

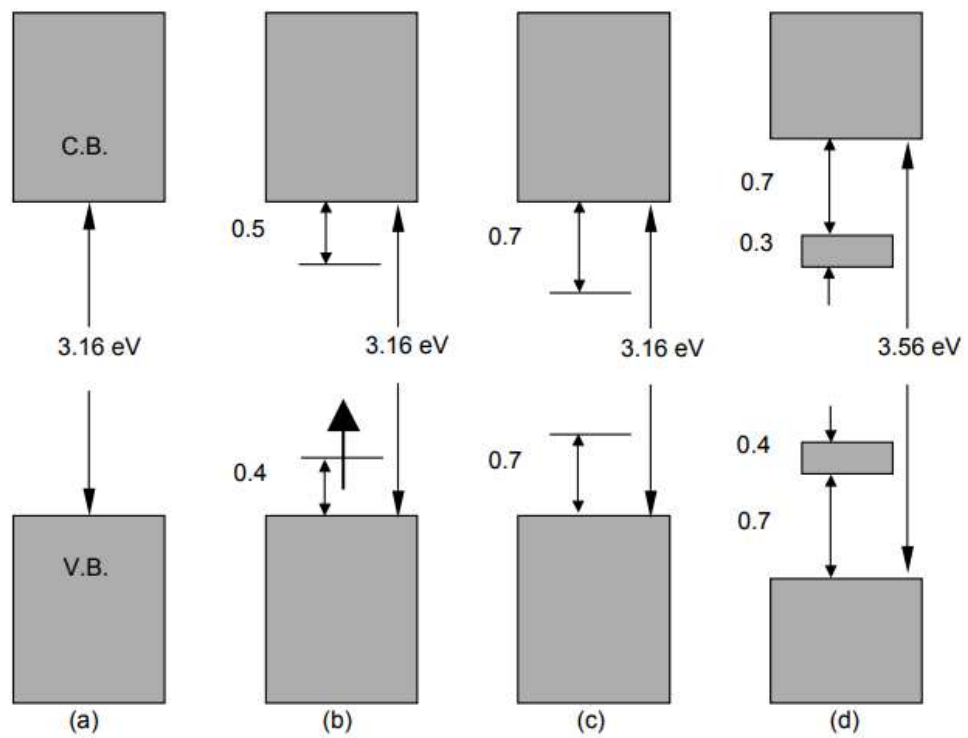
No entanto, o sistema  $\pi$  conjugado da estrutura química aromática heterogênea do PPy não é o suficiente para se obter a condutividade. Através do processo redox denominado dopagem, os elétrons da cadeia  $\pi$  são reduzidos ou oxidados, permitindo a alteração na condutividade do PPy. A condutividade do PPy neutro é notavelmente alterada de isolante para semicondutor ou condutor. O processo de dopagem é um recurso muito interessante para quando se é necessário controlar a condutividade do material [25,30].

As estruturas eletrônicas e de banda do PPy são alteradas de acordo com o nível de dopagem da cadeia polimérica. O PPy neutro com estrutura heterocíclica aromática está representado na Figura 10a. O intervalo entre as bandas é de 3,16 eV (Figura 11a) [55], sendo muito grande para os elétrons transferirem da banda de valência para a banda de condução em temperatura ambiente, sendo então caracterizado como um material isolante [30].

Quando o PPy é submetido ao processo de dopagem, ocorre a remoção de um elétron da cadeia polimérica, formando um cátion radical denominado polaron, no qual ocorre uma deformação local, causada pela redistribuição de elétrons  $\pi$  estrutural (Figura 10b) [25]. A formação de um polaron induz à formação de estados eletrônicos intermediários na banda de gap, no qual dois novos estados intermediários de energia são gerados (Figura 11b), resultando em um polaron de  $\text{spin} = 1/2$  [30].



**Figura 10:** Estrutura química da unidade de repetição para; a) PPy neutro, b) polaron e c) bipolaron [30].



**Figura 11:** Diagramas de energia eletrônica (a) PPy neutro, (b) polaron, (c) bipolaron e totalmente dopado [30]

Quando um segundo elétron é removido da cadeia que já contém um polaron, resulta na formação de um bipolaron, sendo definido como um par de cargas iguais com spin = 0 (Figura 10c), a formação de um bipolaron é energeticamente favorecida com relação a formação de dois polarons, é sabido que um bipolaron se estende por cerca de quatro anéis de pirrol. Os estados bipolarônicos ficam mais longe das bordas (Figura 11c). Conforme o grau de oxidação aumenta, os estados bipolarônicos se sobrepõe, resultando na formação de estruturas estreitas de níveis intermediárias entre a banda de condução e banda de valência (Figura 11d) [30]. O diagrama representado na Figura 11d corresponde ao PPy dopado num estado de 33%, isto é, um bipolaron a cada seis anéis [55]. O nível típico de dopagem do PPy está na faixa de 20 a 40%, assim nesse nível de dopagem, os bipolarons são predominantes no PPy, portanto, os portadores de carga no PPy têm número de spin zero.

## 1.2. Sensores

De maneira ampla, um sensor é definido como um dispositivo que recebe e responde a um sinal ou estímulo. A função de um sensor é fornecer informações sobre nosso ambiente físico, químico e biológico [56]. Os sensores químicos transformam a presença de analitos na camada quimicamente seletiva, isto é, o material que interage com o analito, em sinais físicos detectáveis, como alterações na corrente ou absorbância [57].

Há uma enorme demanda pelos sensores na detecção de produtos químicos e gases tóxicos para monitoramento ambiental, por exemplo, monitoramento de gases e vapores tóxicos no local de trabalho. Para uma detecção efetiva, um sensor deve ter pequenas dimensões, uma grande área de superfície específica e estrutura altamente porosa, alta sensibilidade e confiabilidade [30,58]. A redução nas dimensões do sensor melhora o tempo de resposta, reduzindo as distâncias de difusão entre o gás e o material sensitivo [30]. As nanofibras são, portanto, de considerável interesse e candidatas promissoras para formar um sensor com resposta rápida e altamente sensível, em razão do tempo de resposta estar correlacionado com

o tempo de difusão do gás para penetrar na fibra, oferecendo respostas mais rápidas do que em sistemas de micro ou macro escalas [5].

A evolução dos polímeros condutores, influenciou de forma positiva na eletrônica orgânica, no qual apresentou uma possibilidade de contribuir para o desenvolvimento de dispositivos mais eficazes, mais compactos e econômicos, Polímeros condutores mostraram aplicações promissoras para a detecção de gases com características ácido-base ou oxidante[56]. Em particular, classes comuns de polímeros condutores orgânicos aceitáveis para aplicação de sensor de gás incluem poli(acetileno)s, poli(pirrol)s, poli(tiofeno)s , poli(anilina)s e poli(3-alkiltiofeno)s [59].

Como descrito na seção 1.1.2.2 para o PPy, as propriedades físicas do polímero dependem fortemente do seu grau de dopagem. No entanto, os níveis de dopagem do polímero condutor podem ser facilmente alterados por reações químicas à temperatura ambiente, isso nos fornece uma técnica simples para detectar os analitos. A maioria dos polímeros condutores são dopados e desdopados por reações redox; portanto, seu nível de dopagem pode ser alterado pela transferência de elétrons para os analitos [57].

Ao se alterar o nível de dopagem a transferência de elétrons podem causar alterações na resistência do material. Esse processo ocorreu quando nanotubos de PEDOT:PSS [5] e filmes de PPy e PANi foram expostos ao gás  $\text{NH}_3$  e outros gases redox ativos [56,60–63].

Devido os polímeros condutores do tipo p apresentaram facilidade no processo de dopagem de desdopagem, pesquisadores estudam o desenvolvimento de sensores químicos constituídos de nanofibras de polianilina usando o processo de eletrofiação para detecção do gás  $\text{NH}_3$ , as quais tipicamente são produzidas a partir de uma mistura de um polímero condutor em um segundo polímero hospedeiro capaz de produzir fibras, portanto, podemos unir as boas propriedades das nanofibras com a sensibilidade dos polímeros condutores [63,64].

Muitos analitos orgânicos importantes, como benzeno, tolueno e alguns outros compostos orgânicos voláteis, não são reativos à temperatura ambiente e sob condições amenas [57], sendo difícil detectá-los por suas reações químicas com polímeros condutores [59]. No entanto, eles podem ter interações físicas fracas com os polímeros sensores. Essas interações não alteram os níveis de oxidação dos polímeros condutores, mas podem influenciar nas propriedades dos materiais sensores, envolvendo a absorção ou o inchaço do polímero, tornando esses gases detectáveis [57].

A adsorção das moléculas de analito sobre o filme sensor é amplamente utilizada na detecção de gases. De fato, a adsorção é o primeiro passo em todas as técnicas de detecção, especialmente nos sensores de microbalança de cristal de quartzo [57]. A adsorção de gases orgânicos nos polímeros condutores foi estudada experimentalmente, pelo grupo de Bartlett [65], no qual apresentou um modelo básico para sensores de gás de polímeros, que consiste em uma fina película de polímero uniforme situada no topo de um par de eletrodos coplanares suportados por um substrato isolante.

Entre a família dos polímeros condutores, PEDOT e PPy são materiais muito atraentes para a aplicação de detecção de gases e compostos orgânicos voláteis. Nos últimos anos vários materiais eletrofiados baseados em PEDOT e PPy vem sendo estudados, tais como, nanofibras  $Mg^{2+}$ /PEDOT:PSS para detectar gases orgânicos [44], nanofibras PEDOT-PSS/TiO<sub>2</sub> para detecção de NO<sub>2</sub> [66], sensor químico de gás baseado em nanotubos de PEDOT:PSS [5], nanofibras de TiO<sub>2</sub> recobertas com PEDOT:PSS para detecção de gases [67], impressão de grafeno-PEDOT:PSS para detecção de gás amônia [39], nanofibras de óxido de titânio revestidas com PEDOT:PSS para detecção de umidade [68], nanofibras de TiO<sub>2</sub>/ZnO recobertas com PPy [69], nanofibras de PPy/PVP [70], nanotubos de PPy [71], nanofibras de PPy/PEO [72], fibras de PVDF recobertas com PPy [73], filme fino de PPy para detecção de VOCs [74], nanoestruturas de PPy para detecção de gás amônia e VOCs [75], filme de PPy e

PVA para sensores de metanol [76], sensor de gás amônia baseado em filme de PPy eletrossintetizado [4], nanotubos e nanocompositos de PPy sensíveis a NO<sub>2</sub> [62], fibras eletrofiadas de PPy/PEO para sensores de VOCs [77].

Porém, outras fibras compostas condutoras, como PDPA/PMMA [78], poli(o-toluidina)/poliestireno dopado por ácido canforsulfônico [79] e nylon recoberto com nanotubos de carbono [80], foram fabricadas como materiais sensores para detectar amônia, álcoois, umidade, hexano, vapores de acetona, acetato de etila, diclorometano, triclorometano, tetra-hidrofurano e tolueno, medindo-se as variações de resistência das fibras.

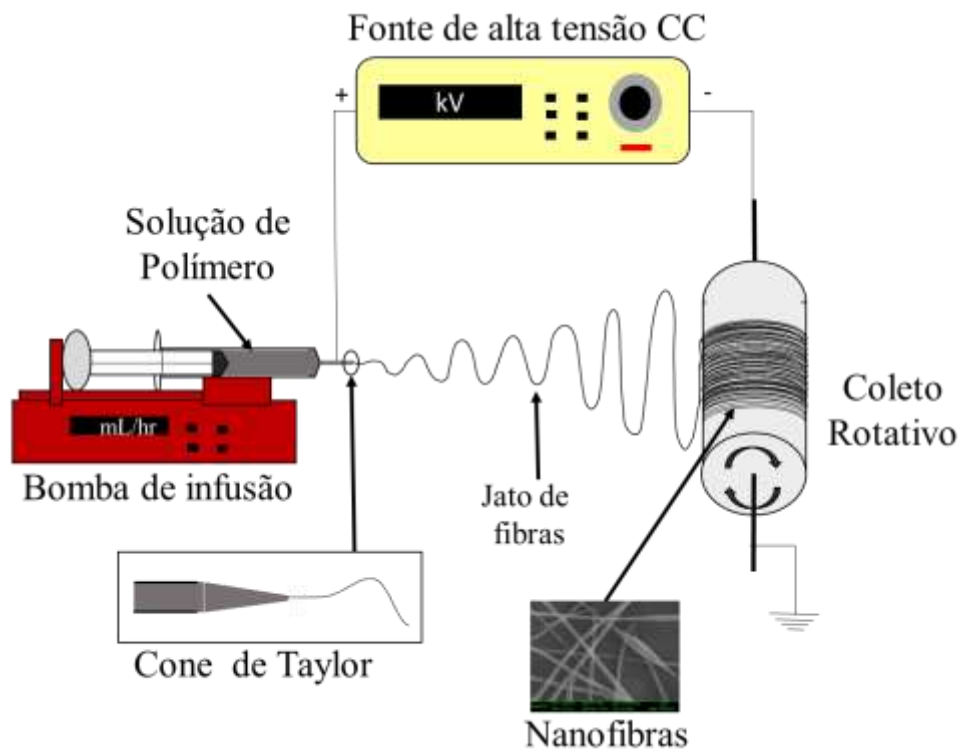
### **1.3.Técnica de Eletrofição**

A eletrofição consiste na deposição de fibras poliméricas em uma placa coletora empregando-se uma força eletrostática, através da introdução de uma solução polimérica ou de um polímero fundido em um campo elétrico, possibilitando a produção de fibras com escala de até 10nm [81]. A eletrofição vem recebendo grande atenção devido a sua versatilidade na produção de fibras de uma ampla variedade de polímeros em escalas micrométricas e/ou nanométricas [82,83].

As nanofibras eletrofiadas oferecem algumas vantagens, tais como a sua relação superfície-volume extremamente alta, porosidade e maleabilidade [84,85]. Sendo aplicadas com sucesso em diversas áreas de estudo, como nanocatálise [86], roupas de proteção [87], filtração [88], farmacêutica [89], biomédica [90], eletrônica ótica [77], biotecnologia [91].

A técnica de eletrofição foi observada pela primeira vez em 1897 por Rayleigh, estudada em detalhe por Zeleny em 1914 e patenteada por Formhals em 1934, no qual publicou uma série de patentes até o ano de 1944, descrevendo uma série de configurações experimentais para a produção de filamentos de polímeros usando uma força eletrostática [84]. A Figura 12 mostra um esquema do arranjo experimental utilizado na eletrofição que consiste de uma ponta

de injeção capilar, uma fonte de alta tensão capaz de aplicar campos elétricos de 100-500  $\text{KVm}^{-1}$  e um coletor metálico, ou contra eletrodo. Um sistema típico consiste em uma bomba de infusão com seringa para bombear a solução através da agulha, um coletor aterrado que pode ser estacionário ou giratório, e um suprimento de alta tensão [7].



**Figura 12:** Sistema de Eletrospinning

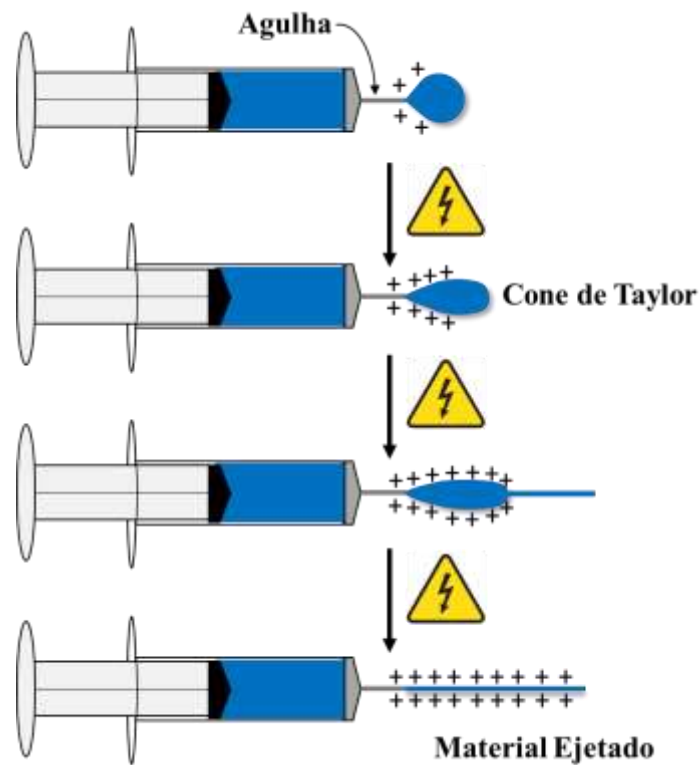
O processo pode ser modificado a fim de favorecer um material em particular, superando limitações, produzindo nanofibras com propriedades e morfologia pretendidas, e/ou em buscar o aumento da velocidade de produção das nanofibras [92]. São utilizados vários tipos de montagens no sistema de eletrospinning a fim de se obter fibras com as características desejadas, assim como descreve Liao *et al.*[93].

No processo de eletrospinning um eletrodo conectado a uma fonte de alta tensão é conectado em um tubo capilar metálico (agulha) no qual está contida a solução polimérica, quando a solução polimérica flui através do capilar, a gota pendente é altamente eletrizada, a superfície da gota se alonga para formar um cone, conhecido como cone de Taylor [94]. Uma

vez que a força do campo elétrico excede a tensão crítica, as forças eletrostáticas superam a tensão superficial e forçam a ejeção de um jato líquido. Em soluções de baixa viscosidade, o jato se divide em gotículas, para soluções de viscosidade mais alta, o jato não se rompe, viajando em direção ao alvo aterrado, formando fibras [94]. Durante a trajetória deste jato, o solvente evapora e o polímero solidifica-se, formando as nanofibras em forma de manta que se depositam no coletor (superfície metálica com aterramento) [95,96].

Para obter uma ejeção uniforme do jato carregado, é necessário que a solução de fiação apresente uma concentração ou viscosidade adequada. Se a concentração da solução for muito baixa, não será possível formar uma corrente contínua do líquido carregado (isto é, o jato carregado), pois o jato carregado sofre uma instabilidade do fluxo que leva à formação das gotículas e/ou *beads* [97].

A Figura 13 está representando as etapas da formação do Cone de Taylor, inicialmente a gota se forma na ponta da agulha, ao aplicar uma tensão o acumulo de cargas causa uma deformação na gota resultando na formação do cone de Taylor, quando a tensão aplicada alta o suficientemente, as forças eletrostáticas superam a força da tensão superficial, resultando em um jato eletricamente carregado [96].



**Figura 13:** Cone de Taylor

Apesar de ser uma técnica aparentemente simples, é difícil, se não impossível de se produzir fibras para todos os tipos de materiais, fazendo-se necessário a escolha de materiais que contenham propriedades requeridas pelo pesquisador é necessário o controle de diversos parâmetros, tais como: parâmetros da solução polimérica (viscosidade, tensão superficial, condutividade, etc), parâmetros do processo (tensão elétrica, vazão, tipo de coletor e distância coletor-agulha), e parâmetros do ambiente (umidade, tipo de atmosfera, pressão), sendo os parâmetros da solução polimérica os que apresentam influência mais significativa no processo e na morfologia das fibras[98,99].

## **CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS**

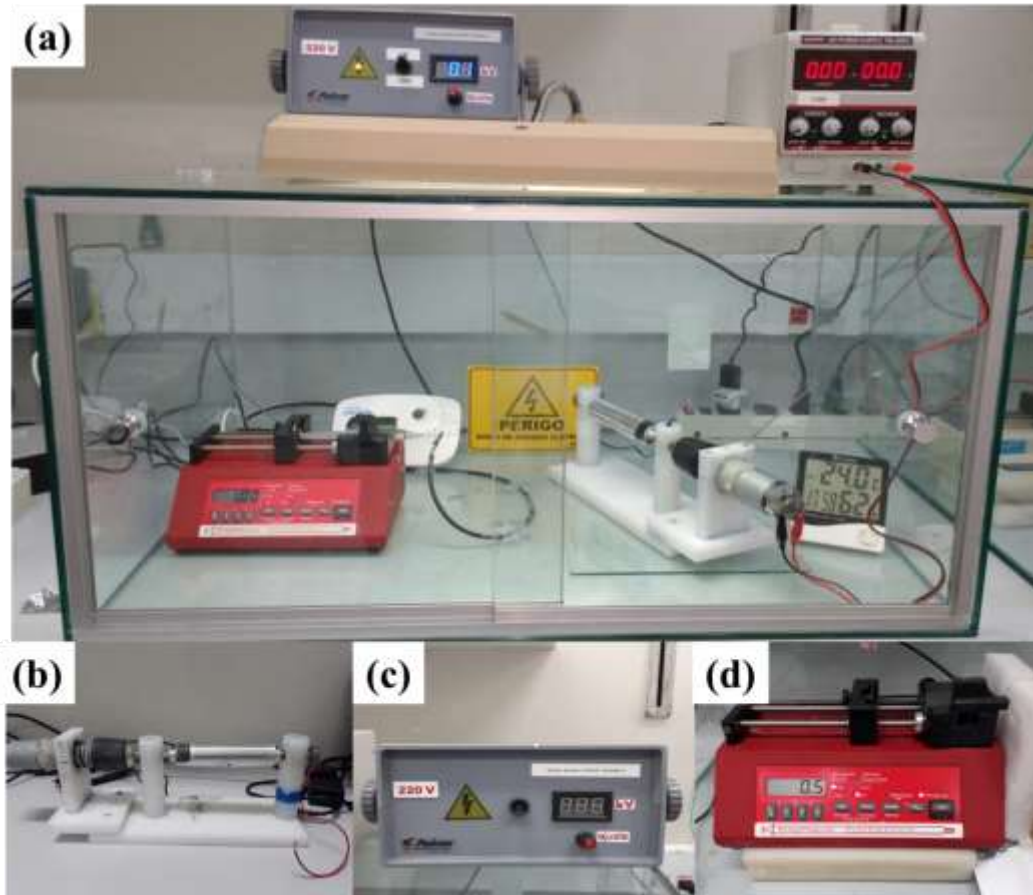
### **2.1. MATERIAIS**

#### **2.1.1. Reagentes**

Neste trabalho utilizou-se o PVA, marca Sigma – Aldrich, com massa molecular média (Mw) 130.000 e 99% hidrolisado. O PEDOT, Sigma Aldrich, já funcionalizado com o PSS, na forma PEDOT:PSS. O monômero e pirrol (Py) (Sigma - Aldrich 98%) com massa molar de 67,09 g.mol<sup>-1</sup>. O cloreto férrico hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O), Synth, com massa molar de 270,30 g.mol<sup>-1</sup> e o ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), Sigma – Aldrich, com massa molar de 326,49 g.mol<sup>-1</sup>, foram utilizados como fornecidos.

#### **2.1.2. Sistema de eletrofiação**

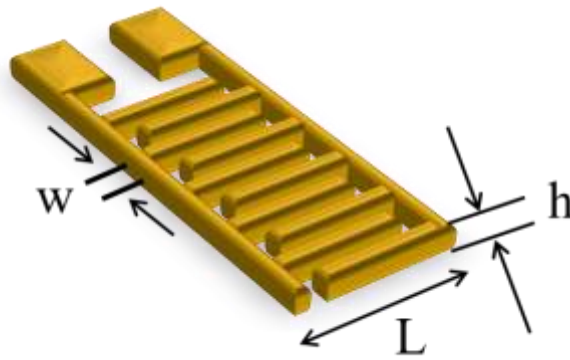
O sistema de eletrofiação foi montado utilizando uma bomba de infusão, marca New Era, seringa de 3mL, agulhas de 0,55mm e 1,60mm de diâmetro, utilizou-se uma fonte de alta tensão com corrente contínua de até 30 kV, marca Faíscas Eletrônica de Alta Tensão, coletor rotativo. A Figura 14 mostra o sistema utilizado neste trabalho.



**Figura 14:** Sistema de eletrofação montado no laboratório (a), coletor rotativo (b), fonte de alta tensão (c) e bomba de infusão (d).

### 2.1.3. Substrato

Para realizar as medidas elétricas AC, foram utilizados eletrodos interdigitados de ouro IDEs (*Interdigitated Electrodes*), os IDEs possuem 25 pares de eletrodos, dimensões de 110 nm de altura (h), 8 mm de comprimento (L) e 100  $\mu\text{m}$  de largura dos dígitos (w) conforme a Figura 15.



**Figura 15:** Representação do IDE utilizado com dimensões de 110 nm de altura ( $h$ ), 8 mm de comprimento ( $L$ ) e 100  $\mu\text{m}$  de largura ( $w$ ).

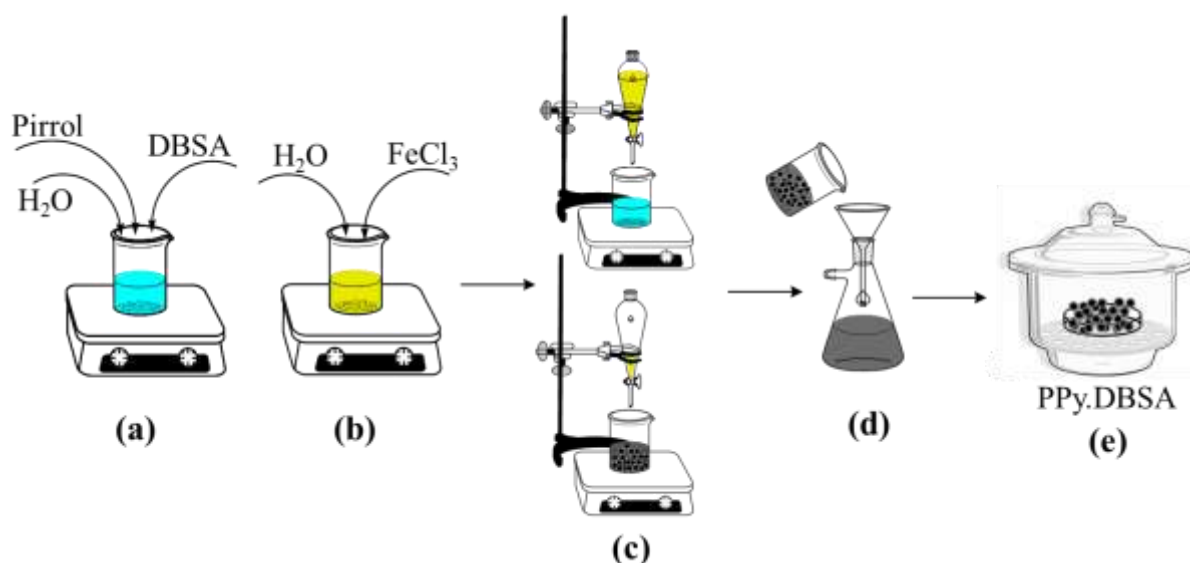
Estes substratos foram produzidos no Laboratório de Microfabricação e filmes finos (LMF) do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) no centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Antes de usá-los, estes necessitaram passar por um processo de limpeza, que consiste na imersão em álcool isopropílico e em acetona a uma temperatura de 50° C. Logo após a limpeza, o vidro recebe um tratamento tornando-o hidrofóbico. Esse tratamento consiste na exposição das lâminas de vidro ao vapor do hexametildisilazano (HMDS) por 48 horas.

## 2.2. MÉTODOS

### 2.2.1. Síntese do PPy

A polimerização oxidativa do pirrol como foi realizada em meio aquoso na presença do surfactante aniônico, ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA), utilizando-se cloreto férrico hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) como oxidante, como descrito por Merlini [73]. Inicialmente, em um béquer de 250 mL sob agitação magnética foram adicionados 1,88 g do surfactante aniônico DBSA e 0,05 L de água destilada, após a dispersão do DBSA foram adicionados 2 g ( $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de pirrol (Py). Em outro béquer de 100 mL foram dissolvidos 16,2 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 0,05 L de água destilada.

Após 10 minutos, 16,2 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  previamente dissolvidos em 0,05 L de água destilada, foram adicionados gota a gota à dispersão aquosa contendo pirrol e DBSA como está ilustrado na Figura 16. A razão molar oxidante/monômero e monômero/surfactante utilizada foi de 2/1 e 5/1, respectivamente. A polimerização foi mantida sob agitação magnética por 6 horas a temperatura ambiente ( $22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). No final da polimerização, foi obtido o polipirrol dopado com DBSA (PPy.DBSA), o qual foi filtrado e lavado com água destilada com o objetivo de extrair resíduos e subprodutos da reação. A secagem do PPy.DBSA foi realizada em um dessecador sob vácuo em temperatura ambiente. Posteriormente o PPy.DBSA foi cominuído em um almofariz.



**Figura 16:** Procedimento experimental empregado na reação de polimerização oxidativa do pirrol, (a) dispersão do pirrol com o surfactante aniônico, (b) solubilização do cloreto férrico, (c) adição gota a gota da solução de cloreto férrico à dispersão aquosa contendo pirrol e DBSA, (d) filtragem do PPy.DBSA, (e) secagem do PPy.DBSA.

### 2.2.2. Preparação das soluções de PVA para eletrofição

As soluções viscosas de PVA foram preparadas dissolvendo o PVA em água ultrapura pré-aquecida a 80°C com agitação magnética vigorosa por 2 horas. Foram preparadas as soluções de PVA em água ultrapura nas seguintes concentrações 0,04 g/mL, 0,06 g/mL, 0,08 g/mL e 0,1 g/mL.

### 2.2.3. Preparação das soluções de PEDOT:PSS/PVA para eletrofição

Para o preparo da solução PEDOT:PSS/PVA, foi utilizada a solução de PVA na concentração de 6% que apresentou a melhor formação de fibras.

Nas soluções viscosas de PVA foram adicionadas diferentes porções de PEDOT:PSS, sendo elas 1%; 2,5%; 5% e 10% em relação a massa do PVA. As soluções PEDOT:PSS/PVA foram mecanicamente agitadas por uma hora no intuito de se obter uma mistura homogênea.

Para a eletrofição do PEDOT:PSS/PVA foram mantidos os parâmetros utilizados para a eletrofição do PVA que apresentaram os melhores resultados da análise morfológica.

#### **2.2.4. Preparação das soluções de PPy.DBSA/PVA para eletrofição**

As membranas constituídas de fibras de PVA e polipirrol foram preparadas a partir da solução viscosa de PVA na concentração de 6% que apresentou melhor formação de fibras. Diferentes proporções de PPy.DBSA foram adicionadas às soluções de PVA, sendo as concentrações de PPy.DBSA em relação ao PVA de 1%; 2,5%; 5% e 10%. As soluções foram agitadas por 30 minutos em agitador magnético. Para a eletrofição do PEDOT:PSS/PVA, foram mantidos os mesmos parâmetros utilizados para a eletrofição somente do PVA.

### **2.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

A caracterização é uma das etapas fundamentais do estudo de materiais poliméricos. Neste item serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para as membranas eletrofiadas de PEDOT:PSS/PVA e PPy.DBSA/PVA.

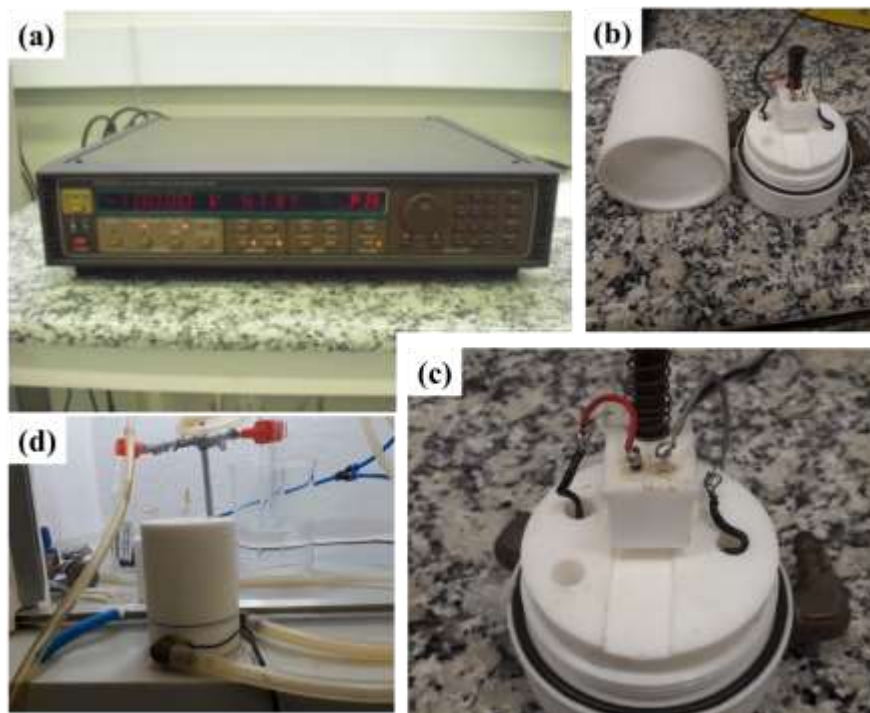
#### **2.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia das nanofibras eletrofiadas de PVA, do polipirrol em forma de pó e das nanofibras PPy.DBSA/PVA e PEDOT:PSS/PVA obtidas por diferentes procedimentos foram avaliadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Carl Zeiss modelo EVO LS15, equipado com detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante, localizado no LabMMEV – FCT da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho. A partir das imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas foi calculado o diâmetro médio das fibras, utilizando-se o *software* livre ImageJ.

### 2.3.2. Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC)

As caracterizações elétricas de corrente contínua (do inglês, *direct current* - dc) foram efetuadas em uma fonte Keithley modelo 238 (Figura 17). Medições DC fornecem o valor de resistência e a condutividade DC ( $\sigma_{dc}$ ) do material analisado, usando a lei de Ohm. Porém, a caracterização apresenta um grande desafio, onde há uma grande variedade de comportamentos que os materiais possam apresentar. Para o mesmo polímero, as medições elétricas podem apresentar resultados completamente diferentes com a mudança de técnica de deposição [100]. Polímeros orgânicos semicondutores não dopados exibem normalmente alta resistência [101,102], fazendo-se necessário um equipamento com alta sensibilidade de medição para detectar com precisão a condutividade elétrica e as possíveis alterações decorrentes da estrutura das fibras, bem como a inserção de outro material ao polímero.

As caracterizações das amostras foram realizadas através de medidas de I vs V. Assim os dispositivos IDEs (Figura 15) com as fibras foram submetidos a tensões que variam de -5 a 5V em passos de 1V em um intervalo de tempo de 1s.



**Figura 17:** Fonte Keithley 238 (a) e porta amostras para as medidas de caracterização elétrica (b-d).

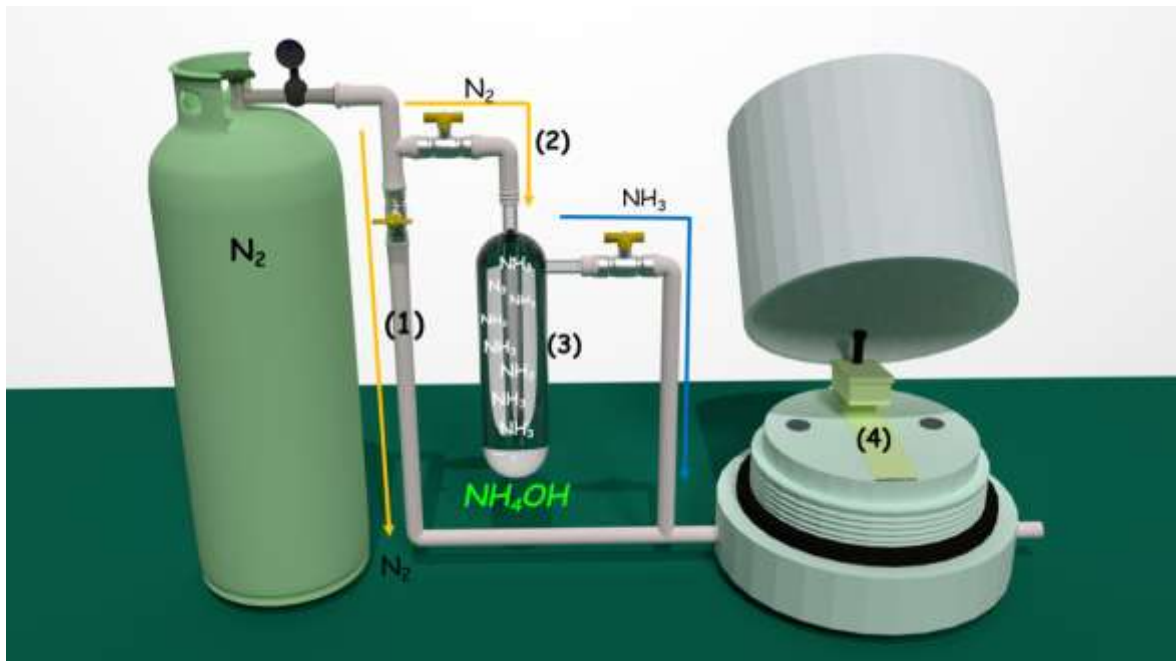
Para o cálculo da condutividade (IDEs) é necessário realizar o ajuste dos gráficos com uma equação de primeiro grau do tipo ( $y = ax + b$ ), onde  $b = 0$ . Através da Lei de Ohm utilizando as equações (1) e (2), podemos encontrar o valor da condutividade ( $\sigma$ ) do material, no qual  $R$  é a resistência e  $k_{cel}$  é a constante de cela que é igual a  $5,1 \text{ m}^{-1}$  [100].

$$V = R \cdot i \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot k_{cel} \quad (2)$$

### 2.3.3. Caracterização do Dispositivo Sensor de Gás

Para analisar a atuação das nanofibras de PPy.DBSA/PVA e PEDOT:PSS/PVA como sensores, foram realizadas medidas de corrente em função do tempo ( $I$  vs.  $t$ ), com uma tensão aplicada fixa de 5 V, para poder detectar as alterações ocorridas nos dispositivos como resposta ao analito, é utilizado um sistema de gás acoplado a um equipamento de medida elétrica DC, conforme descrito na Figura 18 para a detecção do gás amônia.



**Figura 18:** Sistema para detecção de gases. (1) linha com gás  $N_2$ , (2) linha no qual é produzido o gás amônia em (3) e (4) localização do elemento sensor acoplado a um equipamento de medida elétrica DC.

O sistema consiste de um cilindro de nitrogênio ( $N_{2(g)}$ ) que pode passar pela linha (1), purgando apenas nitrogênio no elemento sensor (4), ou passar pela linha (2), no qual o nitrogênio será borbulhado em uma solução (3) contendo a analito, liberando o gás no elemento sensor (4).

As nanofibras depositadas nos IDE's, são inseridas no porta amostra, conforme apresentado na Figura 17, aplica-se um fluxo constante de nitrogênio durante 2 minutos a fim de estabelecer uma atmosfera inerte, servindo como linha de base, no qual o sensor não deve apresentar qualquer resposta e mantendo-se relativamente constante, sendo um fluxo de  $0,06Nm^3/h$  (normal metro cúbico por hora). Subsequentemente o nitrogênio é liberado no caminho que arrasta o gás analito até o porta amostra, onde se encontra o sensor, ocorrendo este processo por um intervalo de tempo de 1 minuto. Ao final deste tempo, o fluxo do gás analito cessa e apenas o fluxo de nitrogênio passa pela amostra a fim de retirar toda a presença do gás analito do porta amostra. De modo a investigar uma possível reversibilidade do processo, esse mesmo procedimento foi repetido 10 vezes.

## CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de caracterização morfológica e elétrica das nanofibras de PEDOT:PSS/PVA e PPy.DBSA/PVA eletrofiadas. As técnicas utilizadas foram de microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas elétricas de corrente contínua (DC) e alternada (AC). Por fim são apresentados os resultados da caracterização elétrica do sensor de gás

### 3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

#### 3.1.1. MEV das nanofibras de PVA

Os parâmetros para eletrofiação do PVA foi extensivamente estudado por Supaphol *et. al.* [99], no qual observou-se que em distâncias de trabalho inferiores a 15 cm apresentaram formações de fibras uniformes com a presença de *beads* e algumas fibras fundiram-se umas às outras em pontos de contato (coalescência), indicando a secagem incompleta do jato antes da deposição no coletor. Com a curta distância a força do campo eletrostático é alta, assim com a distância tão curta, a trajetória do jato também era curta, o que pode levar a um alongamento desigual do jato. Para a distância 15 cm foi observado a formação de fibras lisas sem a presença de contas, indicando que o jato foi esticado o suficiente antes da deposição no coletor. Para distâncias superiores a 15 cm o solvente evapora antes das fibras chegarem ao coletor, tornando-as secas e forte demais para serem esticadas.

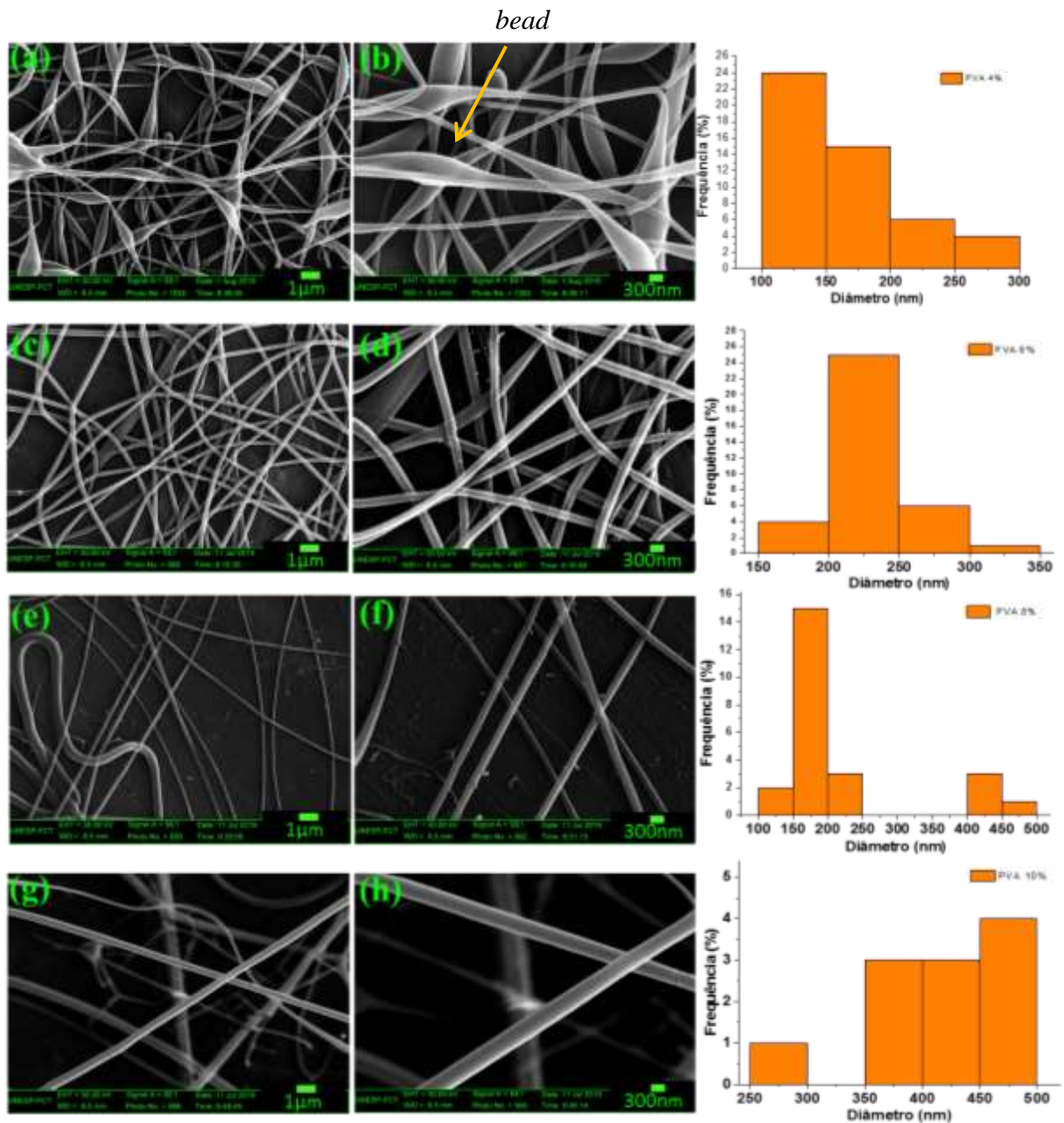
A tensão ideal para eletrofiação encontrada na literatura para a eletrofiação do PVA encontrada na literatura é de 20 kV [23,64,99,103,104]. Bittencourt *et. al.* [64,105] estudaram os parâmetros de vazão e rotação do coletor, no qual determinaram os melhores parâmetros.

Portanto, as soluções foram eletrofiadas utilizando-se uma seringa de 3 mL com agulha de diâmetro 16 G, vazão de 0,3 mL.h<sup>-1</sup>, distância entre agulha e coletor de 15 cm,

umidade relativa de 50%, temperatura ambiente de 24 °C, tensão aplicada de 20 kV com o polo positivo conectado a agulha da seringa e o coletor rotativo aterrado com rotação de 400 rpm por 30 minutos.

Na Figura 19 estão apresentadas as imagens de MEV do PVA eletrofiado em todas as concentrações. Na Figura 19(a-b) PVA 4%, é possível observar a formação de nanofibras com maior frequência de diâmetro entre 100 – 150 nm e frequências menores, com a formação de nanofibras com diâmetros máximos de até 300 nm, podemos observar também a grande formação de *beads*, que são as pequenas deformações presentes ao longo da nanofibras [106,107].

Na Figura 19(c-d) temos as imagens de MEV para as nanofibras de PVA na concentração de 6%, podemos observar a de nanofibras as quais apresentam melhor distribuição quando comparada com as demais, e com maior frequência de diâmetro entre 200 – 250 nm, os diâmetros das fibras variaram no total entre 150 até 350 nm, observa-se também que nesta concentração não houve a formação de *beads*. Isso se deve ao aumento da viscosidade, assim, o aumento da força viscoelástica foi suficiente para impedir a quebra parcial do jato carregado e permitiu que a força elétrica, devido a diferença de potencial entre o coletor e a agulha, alongasse o jato carregado de maneira muito mais uniforme, ocorrendo durante o trajeto a evaporação do solvente.



**Figura 19:** Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas do PVA na concentração 4% (a-b), 6% (c-d), 8% (e-f) e 10% (g-h) e as frequências da distribuição do diâmetro.

Analisando as imagens da Figura 19(e-f), para as nanofibras eletrofiadas do PVA na concentração de 8% podemos observar que formou poucas fibras, os diâmetros das fibras encontradas variaram bastante devido ao aumento da força viscoelástica que diminuiu a probabilidade de afinamento do jato carregado, resultando no aparecimento da instabilidade de flexão mais próxima do coletor [99], a maior frequência de diâmetro ficou em torno de 150 – 200 nm, porém encontra se fibras com escala de até 500 nm.

Para as nanofibras obtidas na concentração de 10% do PVA, apresentadas na Figura 19(g-h), houve pouca formação de nanofibras assim como para a solução de PVA a 8 %, os diâmetros das nanofibras aumentaram quando comparado com as obtidas em concentrações menores, para a concentração de 10% a maior frequência de diâmetro encontra-se entre 450 – 500 nm.

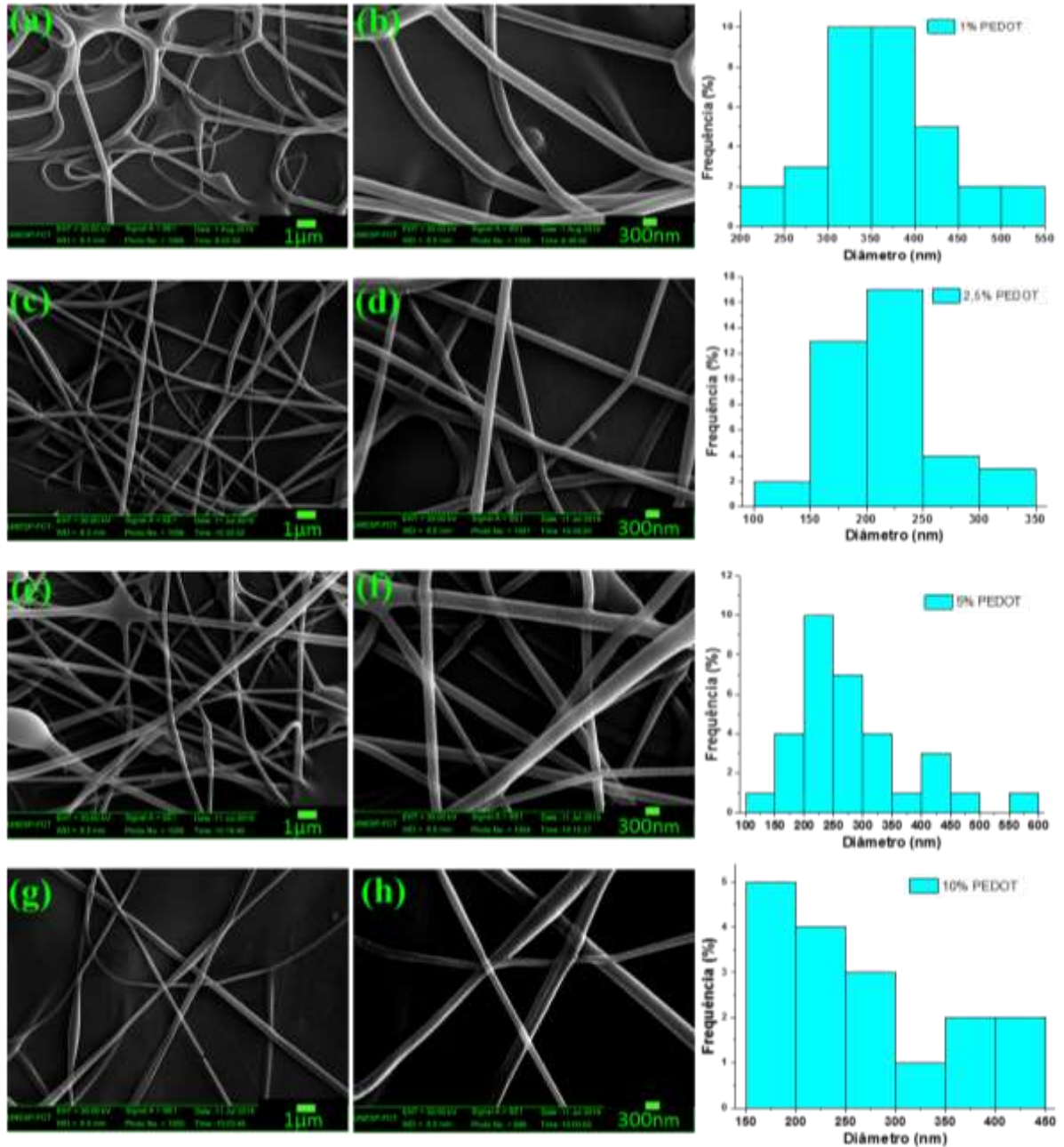
Ao analisar a formação das nanofibras nas concentrações de 4, 6, 8 e 10% podemos fazer duas observações: primeiro, o diâmetro das nanofibras aumentam com o aumento da concentração corroborando com a literatura [99]. Isto ocorre devido ao aumento da viscosidade da solução e conseqüentemente das forças viscoelásticas, para soluções com maiores concentrações o tempo de relaxação é maior, que pode resultar em nanofibras com diâmetros maiores [84]. E segundo, as nanofibras exibem uma distribuição bimodal de diâmetros nas concentrações superiores a 8%, Deitzel *et al.* observaram uma distribuição bimodal de fibras eletrofiadas para soluções de PEO/água, em altas concentrações. Eles encontraram uma população secundária de fibras de PEO com um diâmetro de aproximadamente um terço da população primária, no qual pode ser atribuída a eventos de dispersão de fibras [108].

Portanto podemos concluir que o PVA na concentração de 6% apresenta a melhor formação de nanofibras, desta maneira foi utilizada somente o PVA solubilizado na concentração de 6% para a produção de nanofibras com o polímero condutor.

### **3.1.2. MEV das nanofibras PEDOT:PSS/PVA**

Partindo da solução viscosa de PVA na concentração de 6%, foram adicionadas diferentes proporções de PEDOT:PSS, como descrito no item 2.2.3, foram eletrofiadas as soluções de PVA contendo PEDOT:PSS nas concentrações de 1, 2.5, 5 e 10% de PEDOT:PSS.

Na Figura 20(a-b) estão apresentadas as imagens de MEV para as nanofibras eletrofiadas PDEOT:PSS/PVA na concentração de 1% de PEDOT:PSS, pode-se observar que houve a formação de nanofibras com maior frequência de diâmetros entre 300 – 400nm.



**Figura 20:** Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas do PEDOT:PSS/PVA nas concentrações 1% (a-b); 2,5% (c-d); 5% (e-f) e 10% (g-h) e as frequências da distribuição do diâmetro.

As imagens de MEV para as nanofibras eletrofiadas na concentração de 2,5% PEDOT:PSS estão apresentadas na Figura 20(c-d), observa-se a formação de nanofibras com

maior frequência de diâmetros entre 200 – 250nm, na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**(a) nota-se a formação de algumas gotas (**Erro! Fonte de referência não encontrada.** (a)) sobre a superfície das nanofibras.

A Figura 20(e-f) apresenta as imagens de MEV para as nanofibras com a concentração de 5% de PEDOT:PSS, observa-se que houve uma grande formação de nanofibras, as quais ficaram com maior frequência de diâmetros entre 200 – 250 nm.

As nanofibras produzidas a partir da eletrofiação da solução contendo 10% de PEDOT:PSS estão apresentadas na Figura 20(g-h), observa-se a formação de poucas nanofibras com várias gotas e uma maior variação no diâmetro.

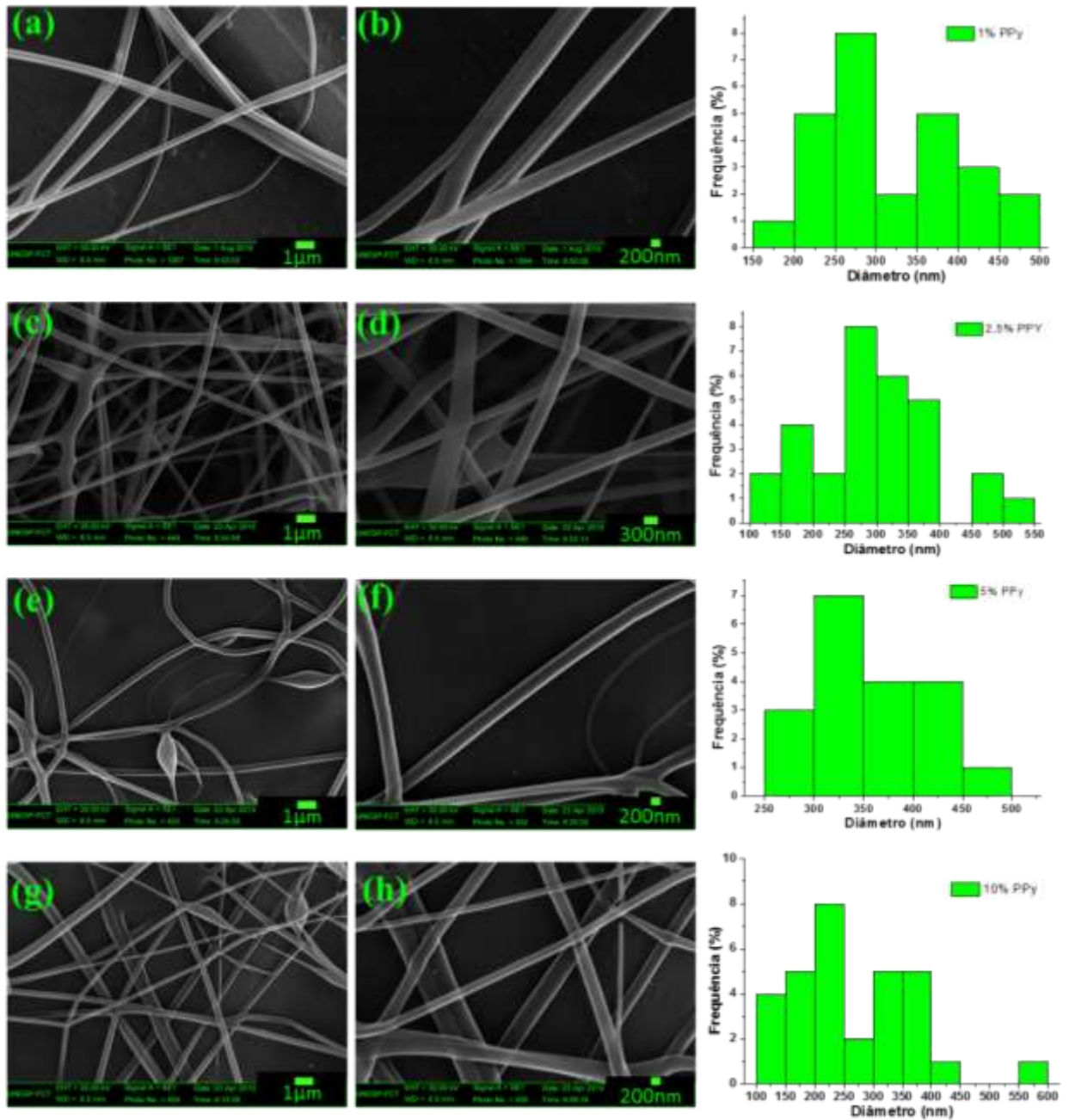
Pode-se observar que houve a formação de nanofibras em todas as soluções eletrofiadas de PVA contendo PEDOT:PSS, porém, apenas a solução contendo 5% de PEDOT:PSS apresentou maior quantidade de nanofibras formadas.

### **3.1.3. MEV das nanofibras PPy.DBSA/PVA**

As nanofibras de PPy.DBSA/PVA foram preparadas a partir da eletrofiação de uma solução de PVA contendo diferentes frações mássicas de PPy.DBSA disperso na solução, os parâmetros utilizados foram descritos no item 2.2.4.

Na Figura 21(a-b) estão apresentadas as imagens de MEV para as nanofibras eletrofiadas PPy.DBSA/PVA contendo 1% de PPy.DBSA em solução, observa-se a formação de poucas fibras com diâmetros que variam entre 150 – 500 nm.

As nanofibras produzidas a partir da solução contendo 2,5% de PPy.DBSA estão apresentadas na Figura 21(c-d), onde observa-se uma grande formação de nanofibras com maior frequência de diâmetros ente 250 – 300 nm.



**Figura 21:** Imagens de MEV das nanofibras eletrofiadas do PPy.DBSA/PVA nas concentrações 1% (a-b); 2,5% (c-d); 5% (e-f) e 10% (g-h) e as frequências da distribuição do diâmetro.

Na Figura 21(e-f) estão apresentadas as imagens de MEV para as nanofibras de PPy.DBSA/PVA contendo 5% de PPy.DBSA, observa-se menor variação no diâmetro das nanofibras, quando comparadas com as demais nanofibras eletrofiadas contendo o PPy.DBSA.

Para a solução PPy.DBSA/PVA contendo 10% de PPy.DBSA, apresentadas na Figura 21(g-h), pode-se observar grade formação e nanofibras, as quais também apresentaram uma grande variação no diâmetro.

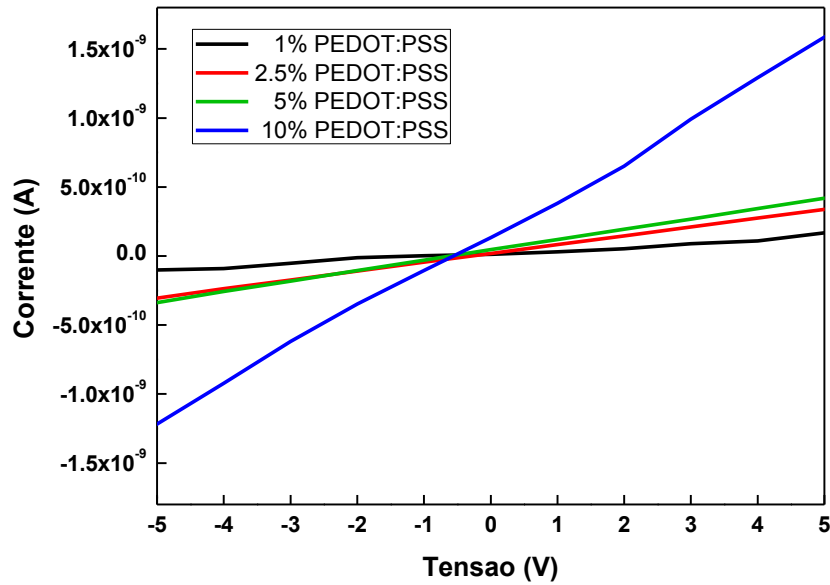
As imagens de MEV mostram que houve a formação de nanofibras com diâmetros menores que 600 nm para todas concentrações de PPy.DBSA.

### 3.2. Caracterização Elétrica em Corrente Contínua (DC)

Foram realizadas medidas de condutividade elétrica DC para as nanofibras com as concentrações 1, 2.5, 5 e 10% de PEDOT:PSS, em substratos com eletrodos interdigitados de ouro (IDEs). As deposições foram feitas através da eletrofiiação sobre os IDEs, como mostra a Figura 22. Os gráficos de Corrente *versus* Tensão (I vs. V) são apresentados na Figura 23.



**Figura 22:** Nanofibras eletrofiadas sobre o IDE.



**Figura 23:** Curva característica I vs. V nos eletrodos recobertos com fibras eletrofiadas de PEDOT:PSS/PVA em diferentes proporções mássicas de PEDOT:PSS.

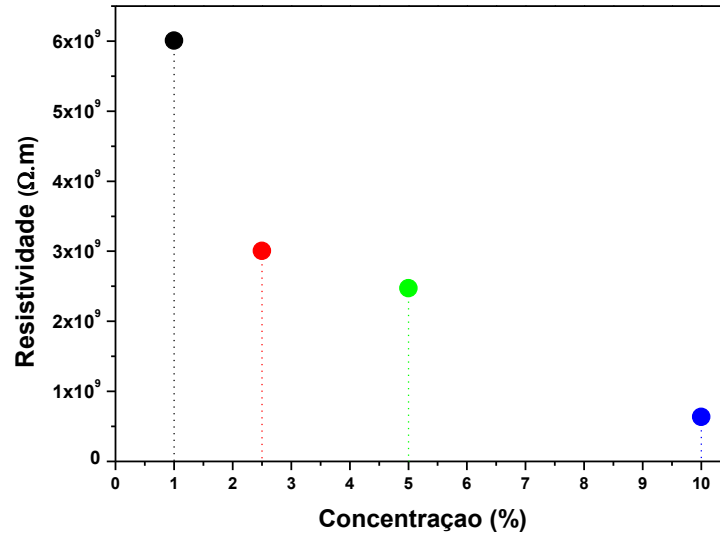
Os resultados obtidos para estas medidas mostram um comportamento linear, devido ao contato Au/polímero/Au [64]. As amostras não apresentaram um comportamento ôhmico perfeito, pelo fato de não passar pela origem dos eixos, o que é compreensível por se tratar de polímeros, mas esta discrepância não altera significativamente na análise da condutividade dos dispositivos. Portanto, utilizando a lei de Ohm, a resistividade ( $\rho$ ) em  $\Omega.m$  e a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) em  $S.m^{-1}$  das nanofibras foram calculadas segundo as equações (4) e (5).

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

Onde  $R$  é a resistência elétrica das membranas ( $\Omega$ ),  $\rho$  é a resistividade elétrica ( $\Omega.m$ ),  $l$  é o comprimento da amostra (m),  $A$  é a área de secção transversal da amostra ( $m^2$ ) e  $\sigma$  é a condutividade elétrica.

A Figura 24 mostra o gráfico representando a resistividade das nanofibras para diferentes concentrações de PEDOT:PSS.



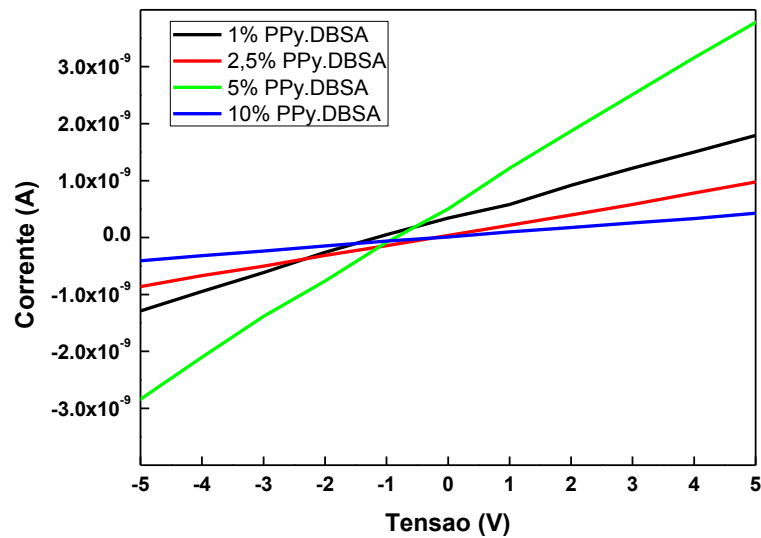
**Figura 24:** Resistividade elétrica versus concentração de PEDOT:PSS das amostras PEDOT:PSS/PVA.

Como a condutividade é o inverso da resistividade, calculou-se também esta propriedade, os cálculos de resistividade são mostrados na Figura 24, segue abaixo representados na Tabela 1 os valores de resistividade e condutividade obtidos das amostras.

**Tabela 1:** Valores de resistividade e condutividade para as membranas estudadas de PEDOT:PSS/PVA.

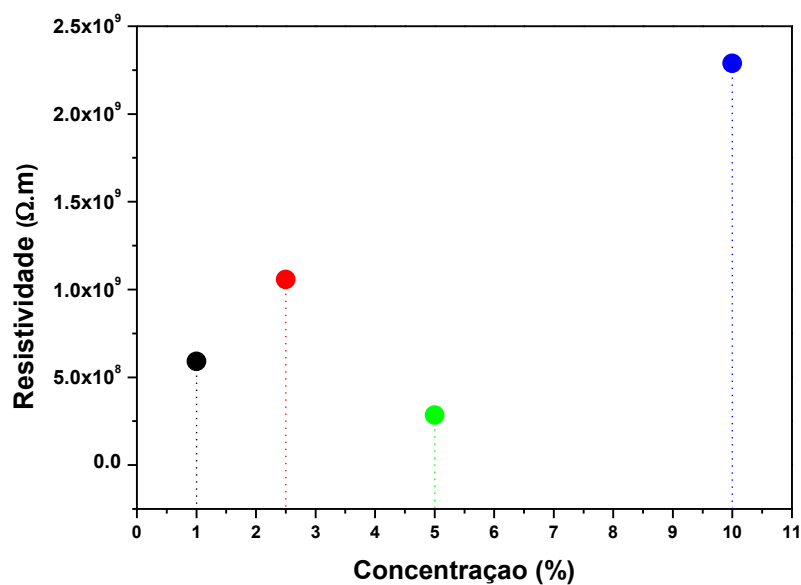
% de PEDOT:PSS em PVA	$\rho$ ( $\Omega.m$ )	$\sigma$ ( $S.m^{-1}$ )
1	6,01x10 <sup>9</sup>	1,66x10 <sup>-10</sup>
2,5	3,01x10 <sup>9</sup>	3,33x10 <sup>-10</sup>
5	2,47x10 <sup>9</sup>	4,04x10 <sup>-10</sup>
10	6,36x10 <sup>8</sup>	1,57x10 <sup>-9</sup>

Foram realizadas também as medidas de condutividade elétrica DC para as nanofibras nas concentrações de 1, 2,5, 5 e 10% de PPy.DBSA, os gráficos de Corrente versus Tensão (I vs. V) são apresentados na Figura 25.



**Figura 25:** Curva característica I vs. V nos eletrodos recobertos com fibras eletrofiadas de PPy.dbsa/PVA em diferentes proporções mássicas de PPy.DBSA

Os resultados para as nanofibras contendo o PPy.DBSA também apresentaram um comportamento linear quase-ôhmico, sendo assim pode-se calcular as resistividades das nanofibras para as diferentes concentrações de PPy.DBSA. A Figura 26 mostra o gráfico representando a resistividade das nanofibras para diferentes concentrações de PPy.DBSA.



**Figura 26:** Resistividade elétrica versus concentração de PPy.DBSA das amostras PPy.DBSA/PVA.

A partir da resistividade das nanofibras, foi possível realizar o cálculo da condutividade, estes estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Valores de resistividade e condutividade para as membranas estudadas de PPy.DBSA/PVA.

% de PPy.DBSA em PVA	$\rho$ ( $\Omega.m$ )	$\sigma$ ( $S.m^{-1}$ )
1	$5,9 \times 10^8$	$1,70 \times 10^{-9}$
2,5	$1,06 \times 10^9$	$9,46 \times 10^{-10}$
5	$2,85 \times 10^8$	$3,51 \times 10^{-09}$
10	$2,29 \times 10^9$	$4,37 \times 10^{-10}$

Do ponto de vista das nanofibras pode-se observar que para todas as concentrações foi obtida uma baixa condutividade, onde dois fatores podem influenciar no valor da condutividade elétrica, sendo eles o caráter isolante do PVA e o diâmetro das nanofibras, assim esses dois fatores devem ser otimizados de forma a se produzir nanofibras com diâmetros menores.

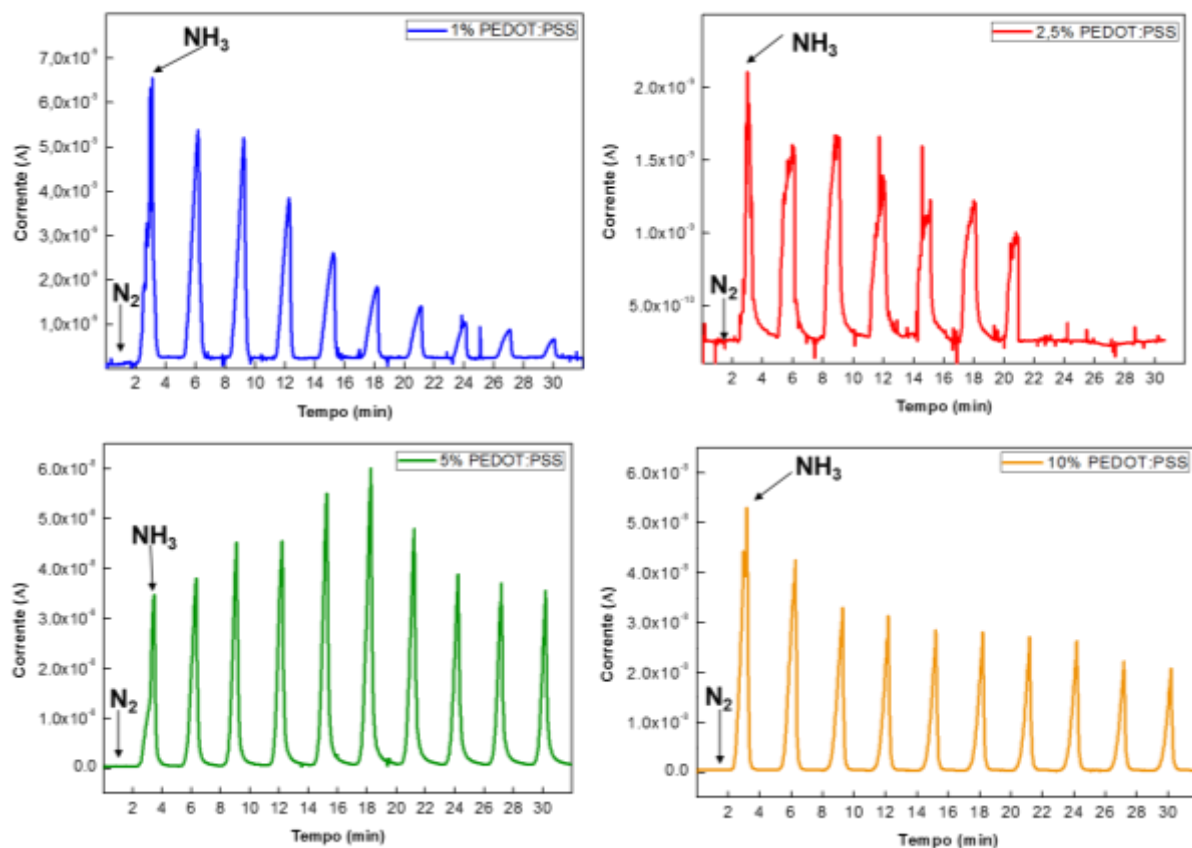
Os valores da condutividade elétrica das nanofibras fabricadas revelaram uma condutividade na ordem de  $10^{-9} S.m^{-1}$ , região entre os isolantes e os semicondutores. Esse efeito, provavelmente, se dá devido a relação condutor/isolante, sendo que quanto maior a concentração de PVA, o caráter isolante do mesmo predomina sobre o caráter condutor dos polímeros PEDOT:PSS e PPy.DBSA.

### 3.3. Sensor de gás

Foi estudado o comportamento das nanofibras eletrofiadas de PEDOT:PSS/PVA e PPy.DBSA/PVA em diferentes concentrações quando expostas ao gás amônia e a diferentes compostos orgânicos voláteis (VOCs).

Para analisar a atuação das nanofibras como sensores de gás, a corrente elétrica foi monitorada em relação ao tempo durante o de fluxo do nitrogênio e dos analitos com uma diferença de potencial atuante nas nanofibras de 5V, processo descrito no item 2.3.3.

Os gráficos das medidas de Corrente *versus* Tempo (I vs. t), para as nanofibras de PEDOT:PSS/PVA e PPy.DBSA/PVA quando expostas ao gás amônia estão ilustrados nas imagens da Figura 27 e Figura 29, respectivamente.

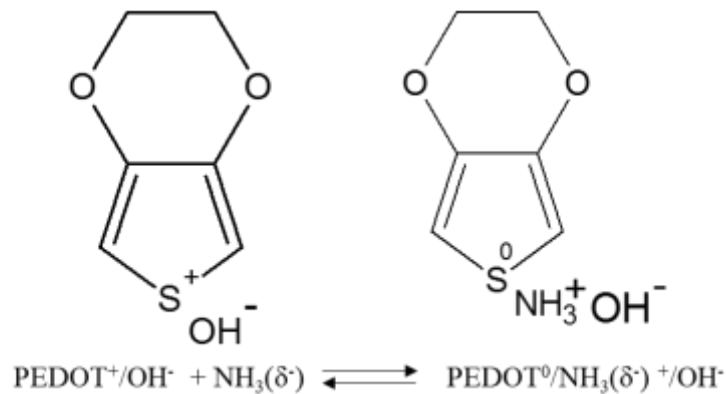


**Figura 27:** Gráficos das medidas de gás com o PEDOT:PSS em diferentes concentrações.

Através da análise dos gráficos I vs. t os sensores apresentaram respostas para todas as concentrações de PEDOT:PSS, o sensor exibe boa repetibilidade de resposta a ciclos repetidos de detecção de NH<sub>3</sub> à temperatura ambiente. As correntes de todos os sensores aumentam após exposições ao NH<sub>3</sub> e recuperam-se ao valor inicial após a remoção do NH<sub>3</sub> purgando N<sub>2</sub>. Os comportamentos de mudança de resistência podem ser atribuídos à adsorção e dessorção das moléculas de NH<sub>3</sub> nas nanofibras sensoras, devido o PEDOT ser um polímero condutor do tipo p, assim a medida que o PEDOT é exposto a moléculas doadoras de elétrons,

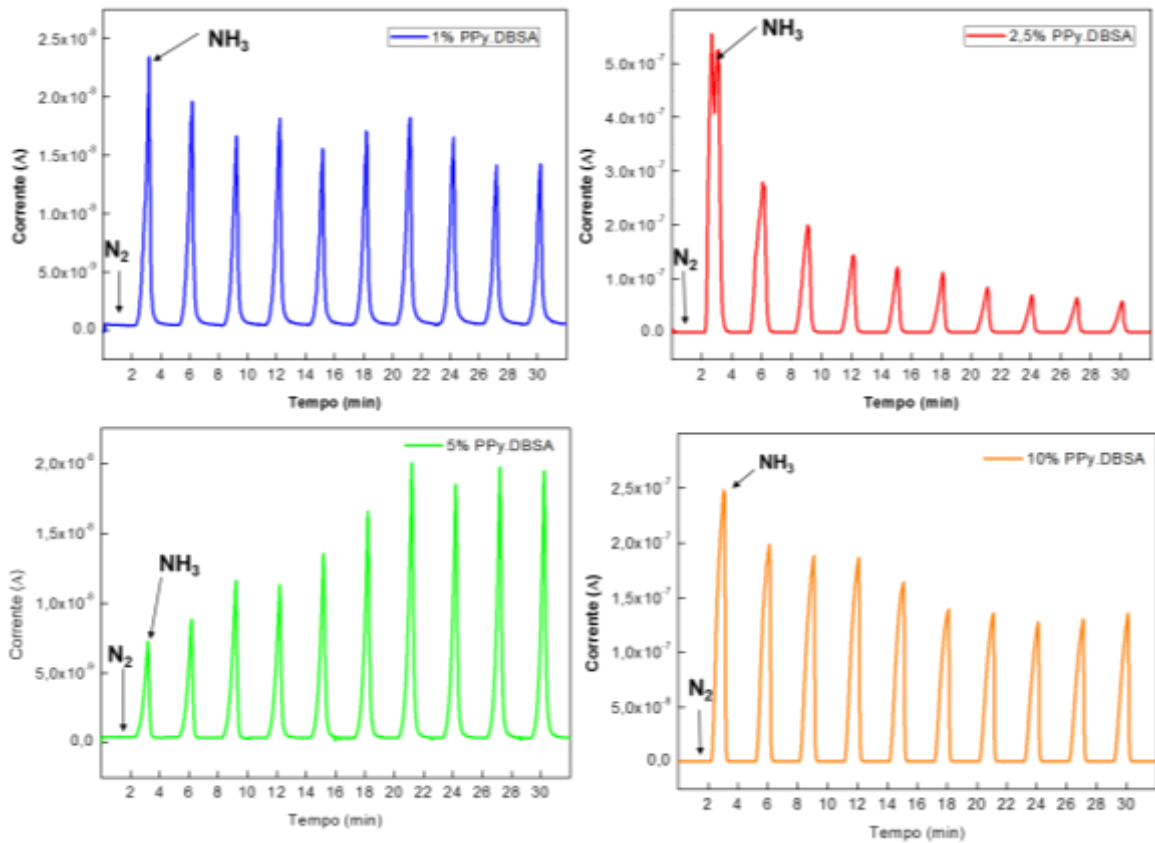
como a  $\text{NH}_3$ , uma reação redox pode ocorrer reversivelmente, como é representado na Figura 28, alterando a resistividade das nanofibras [39].

Observa-se na Figura 27 para as nanofibras com concentrações de 1% e 2,5% de PEDOT:PSS, a grande perda na sensibilidade ao gás amônia, no entanto as nanofibras com 5% de PEDOT:PSS apresentaram crescente aumento na sensibilidade ao gás até o sexto ciclo de exposição, não havendo perda de sensibilidade até o décimo ciclo de exposição, o qual se manteve na mesma intensidade que o primeiro ciclo de exposição ao gás amônia. Para a concentração de 10% observa-se que houve maior intensidade na detecção no primeiro ciclo de exposição ao gás e a detecção com menor intensidade até o décimo ciclo.



**Figura 28:** Ilustração esquemática do funcionamento entre o PEDOT e o gás amônia [5].

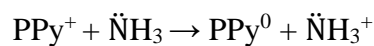
Na Figura 29 estão apresentados os gráficos das medidas de  $I$  vs.  $t$ , para as nanofibras de PPy.DBSA/PVA quando expostas ao gás amônia. Pode-se observar a sensibilidade das nanofibras em todas as concentrações de PPy.DBSA, onde a detecção do gás amônia ocorre rapidamente.



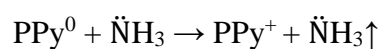
**Figura 29:** Gráficos das medidas de gás com o PPy.DBSA em diferentes concentrações.

A detecção do gás ocorre devido a amônia ser uma molécula doadora de elétrons, então quando o PPy está na presença da amônia, sua resistência elétrica diminui drasticamente. No entanto, após a retirada da amônia com o nitrogênio, a resistência da camada sensora é total ou parcialmente recuperada [57]. As seguintes reações envolvem o processo de detecção de amônia [69,71,109–111]:

Reação de adsorção



Reação de dessorção



Apesar de todas as concentrações de PPy.DBSA apresentarem rápida detecção e sensibilidade em diversos ciclos de gás amônia, o sensor contendo 2,5% de PPy.DBSA

apresentou uma perda na sensibilidade, tal fato pode ser explicado devido à formação de nanofibras em grande quantidade, como visto na Figura 21(c-d), podendo dificultar a adsorção e dessorção do gás nas nanofibras mais internas.

A redução nos valores de corrente elétrica durante a detecção é um dado importante, porém não fundamental, uma vez que *softwares* podem fazer a leitura nas variações da corrente elétrica em intervalos, ou seja, qualquer variação notada pelo sensor pode ser analisada como a presença do gás amônia.

## CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO

A técnica de eletrofição para a obtenção de nanofibras mostrou-se uma técnica satisfatória, de alta reprodutibilidade e baixo custo. Foi possível produzir nanofibras do polímero PVA em diferentes concentrações. Verificou-se que com o aumento da concentração da solução de PVA o diâmetro das fibras também aumenta. A concentração de 6% de PVA apresentou a melhor obtenção das nanofibras, sem a presença de *beads* e com morfologia mais uniforme.

Foi possível utilizar as nanofibras eletrofiadas como sensores do gás amônia. Os sensores mostraram-se sensíveis a presença dos gases com rápida detecção. Observa-se que a sensibilidade do sensor é preservada, mesmo ciclo após ciclo de injeção de gás amônia, para a maioria das amostras. Os sensores contendo 5 e 10% dos polímeros condutores apresentaram as melhores respostas quando em contato com diversos ciclos de gás amônia.

Portanto o desempenho dos sensores de gás amônia baseado em nanofibras de PEDOT:PSS/PVA e PPy.DBSA/PVA foram os mais expressivos e estão associados a concentração do polímero condutor na matriz isolante e também com a densidade, regularidade e distribuição das nanofibras nos IDEs.

## **CAPÍTULO 5 - PRÓXIMAS ETAPAS E EXPECTATIVAS**

O desempenho dos sensores será testado em diferentes concentrações do gás amônia. Será produzido um protótipo em Arduino do conjunto completo de um sensor para possível aplicação em frigoríficos e granjas.

Estudos para a detecção dos compostos orgânicos voláteis serão realizados, no intuito de estabelecer uma detecção ciclo após ciclo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. Kraft, A.C. Grimsdale, A.B. Holmes, Electroluminescent Conjugated Polymers - Seeing Polymers in a New Light, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 37 (1998) 402–428. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19980302)37:4<402::AID-ANIE402>3.0.CO;2-9.
- [2] N. Stutzmann, R.H. Friend, H. Sirringhaus, Self-aligned, vertical-channel, polymer field-effect transistors, *Science* (80-. ). 299 (2003) 1881–1884. doi:10.1126/science.1081279.
- [3] M. Stephen, K. Genevičius, G. Juška, K. Arlauskas, R.C. Hiorns, Charge transport and its characterization using photo-CELIV in bulk heterojunction solar cells, *Polym. Int.* 66 (2017) 13–25. doi:10.1002/pi.5274.
- [4] S. Carquigny, J.B. Sanchez, F. Berger, B. Lakard, F. Lallemand, Ammonia gas sensor based on electrosynthesized polypyrrole films, *Talanta.* 78 (2009) 199–206. doi:10.1016/j.talanta.2008.10.056.
- [5] O.S. Kwon, E. Park, O.Y. Kweon, S.J. Park, J. Jang, Novel flexible chemical gas sensor based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotube membrane, *Talanta.* 82 (2010) 1338–1343. doi:10.1016/j.talanta.2010.06.058.
- [6] B.D. Li, Y. Xia, Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel?\*\*, *Adv. Mater.* 16 (2004) 1151–1170. doi:10.1002/adma.200400719.
- [7] P.H.S. Picciani, E.S. Medeiros, W.J. Orts, L.H.C. Mattoso, Advances in Electroactive Electrospun Nanofibers, in: *Nanofibers - Prod. Prop. Funct. Appl.*, Dr. Tong L, *Nanofibers - Production, Properties and Functional Applications*, 2011: pp. 85–116. doi:10.5772/23229.
- [8] L.H. Catalani, G. Collins, M. Jaffe, Evidence for Molecular Orientation and Residual Charge in the Electrospinning of Poly(butylene terephthalate) Nanofibers, *Macromolecules.* 40 (2007) 1693–1697. doi:10.1021/ma061342d.
- [9] A. MacDiarmid, W.E. Jones, I.D. Norris, J. Gao, A.T. Johnson, N.J. Pinto, J. Hone, B. Han, F.K. Ko, H. Okuzaki, M. Llaguno, Electrostatically-generated nanofibers of electronic polymers, *Synth. Met.* 119 (2001) 27–30. doi:doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00597-X.
- [10] Yu Ding, Y. Wang, L. Zhang, H. Zhang, C.M. Lic, Y. Lei, Nanoscale Preparation of TiO<sub>2</sub>-Pt hybrid nanofibers and their application for sensitive hydrazine detection, *Nanoscale.* 3 (2011) 1149–1157. doi:10.1039/c0nr00773k.
- [11] L.G. Close, F.I. Catlin, A.M. Cohn, Acute and Chronic Effects of Ammonia Burns of the Respiratory Tract, *Arch Otolaryngol.* 106 (1980) 151–158.

- doi:10.1001/archotol.1980.00790270015004.
- [12] S. Pandey, Highly sensitive and selective chemiresistor gas/vapor sensors based on polyaniline nanocomposite: A comprehensive review, *J. Sci. Adv. Mater. Devices*. 1 (2016) 431–453. doi:10.1016/j.jsamd.2016.10.005.
- [13] R.D.J. Strike, Electronic noses – A mini-review, *Fresenius' J. Anal. Chem.* 364 (1999) 499–505. doi:doi:10.1007/s002160051375.
- [14] J. Charles E. Carraher, *Introduction Polymer Chemistry*, Fourth Edi, Boca Raton, 2017.
- [15] N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, Second edi, Oxford University Press Inc, New York, 1997. doi:10.1017/CBO9780511813535.
- [16] M.I. Baker, S.P. Walsh, Z. Schwartz, B.D. Boyan, Review A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications, (2012) 1451–1457. doi:10.1002/jbm.b.32694.
- [17] W.O.H.H. Wolfram, Process for the preparation of polymerized vinyl alcohol and its derivatives, U.S. Patent 1,672,156 and Germany Patent, 1928.
- [18] J.I. Jones, *Polyvinyl alcohol. Properties and applications*. Edited by C. A. Finch. John Wiley, Chichester. 1973. Pp. xviii + 622. Price: £14.00, *Polym. J.* 5 (1973) 493–494. doi:10.1002/pi.4980050608.
- [19] N.A. Peppas, C.M. Hassan, Structure and applications of poly (vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by freezing / thawing methods, *Adv. Polym. Sci.* 153 (2000) 37–65. doi:10.1002/app.10696.
- [20] C.C. Demerlis, D.R. Schoneker, Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA), *Food Chem. Toxicol.* 41 (2003) 319–326. doi:10.1016/S0278-6915(02)00258-2.
- [21] J.S. Lee, K.H. Choi, H. Do Ghim, S.S. Kim, D.H. Chun, H.Y. Kim, W.S. Lyoo, Role of Molecular Weight of Atactic Poly(vinyl alcohol) (PVA) in the Structure and Properties of PVA Nanofabric Prepared by Electrospinning, *Wiley Intersci.* 93 (2004) 1638–1646. doi:10.1002/app.20602.
- [22] X. Wang, M. qiao Ge, G. yu Feng, The effects of DMSO on structure and properties of PVA/PEDOT:PSS blended fiber, *Fibers Polym.* 16 (2015) 2578–2585. doi:10.1007/s12221-015-5616-z.
- [23] N. Liu, G. Fang, J. Wan, H. Zhou, H. Long, X. Zhao, Electrospun PEDOT:PSS–PVA nanofiber based ultrahigh-strain sensors with controllable electrical conductivity, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 18962. doi:10.1039/c1jm14491j.
- [24] D. Cho, N. Hoepker, M.W. Frey, Fabrication and characterization of conducting polyvinyl alcohol nanofibers, *Mater. Lett.* 68 (2012) 293–295.

- doi:10.1016/j.matlet.2011.10.109.
- [25] R. Faez, C. Reis, P.S. De Freitas, O.K. Kosima, G. Ruggeri, M. De Paoli, Polímeros Condutores, *Química Nov. Na Esc.* 12 (2000) 13–18.
- [26] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098–1101. doi:10.1103/PhysRevLett.39.1098.
- [27] N. Hall, Twenty-five years of conducting polymers, *Chem. Commun.* (2003) 1–4. doi:10.1039/b210718j.
- [28] H. Naarmann, N. Theophilou, New process for the production of metal-like, stable polyacetylene, *Synth. Met.* 22 (1987) 1–8. doi:10.1016/0379-6779(87)90564-9.
- [29] E.S. Medeiros, J.E. Oliveira, L.G. Paterno, L.H.C. Mattoso, Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores, *Rev. Eletrônica Mater. E Process.* 2 (2012) 62–77. <http://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/183072/1/Uso-de-polimeros-condutores-em-sensores.-Parte-I-Introducao-aos-polimeros-condutores.pdf>.
- [30] T.A. Skotheim, John R. Reynolds, *Conjugated Polymers Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, in: *Handb. Conjug. Polym.*, 2007. doi:10.1002/marc.201100528.
- [31] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker, K. Reuter, PEDOT, in: *PEDOT*, Taylor and Francis Group, LLC, Boca Raton, 2010: pp. 113–165. doi:10.1201/b10318-10.
- [32] D.C. Da Silva, *Síntese Eletroquímica De Filmes Finos De Polímeros E Derivados Para Aplicação Em Dispositivos Fotovoltaicos*, 2012. <http://www.pipe.ufpr.br/portal/defesas/dissertacao/212.pdf>.
- [33] A.M. Nardes, On the conductivity of PEDOT: PSS thin films, 2007. doi:http://dx.doi.org/10.6100/IR631615.
- [34] F. Jonas, L. Schrader, Conductive modifications of polymers with polypyrroles and polythiophenes, *Synth. Met.* 41–43 (1991) 831–836. doi:10.1016/0379-6779(91)91506-6.
- [35] N. Duraisamy, S. Hong, K. Choi, Deposition and characterization of silver nanowires embedded PEDOT : PSS thin films via electrohydrodynamic atomization, *Chem. Eng. J.* 225 (2013) 887–894. doi:10.1016/j.cej.2013.04.007.
- [36] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J.R. Reynolds, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future\*\*, *Adv. Mater.* 12 (2000) 481–494. doi:10.1002/(SICI)1521-4095(200004)12:7<481::AID-

ADMA481>3.0.CO;2-C.

- [37] T. Stöcker, A. Köhler, R. Moos, Why does the electrical conductivity in PEDOT:PSS decrease with PSS content? A study combining thermoelectric measurements with impedance spectroscopy, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 50 (2012) 976–983. doi:10.1002/polb.23089.
- [38] A.M. Nardes, M. Kemerink, M.M. De Kok, E. Vinken, K. Maturova, R.A.J. Janssen, Conductivity, work function, and environmental stability of PEDOT:PSS thin films treated with sorbitol, *Org. Electron.* 9 (2008) 727–734. doi:10.1016/j.orgel.2008.05.006.
- [39] Y. Seekaew, S. Lokavee, D. Phokharatkul, A. Wisitsoraat, T. Kerdcharoen, C. Wongchoosuk, Low-cost and flexible printed graphene-PEDOT:PSS gas sensor for ammonia detection, *Org. Electron.* 15 (2014) 2971–2981. doi:10.1016/j.orgel.2014.08.044.
- [40] M.M. De Kok, M. Buechel, S.I.E. Vulto, P. Van De Weijer, E.A. Meulenkaamp, S.H.P.M. De Winter, A.J.G. Mank, H.J.M. Vorstenbosch, C.H.L. Weijtens, Modification of PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer LEDs, *Phys. Stat. Sol.* 1359 (2004) 1342–1359. doi:10.1002/pssa.200404338.
- [41] C.T. Machado, F.S. Miranda, Energia Solar Fotovoltaica: Uma Breve Revisão, *Rev. Virtual Química.* 7 (2015) 126–143. doi:10.5935/1984-6835.20150008.
- [42] F. Verbakel, S.C.J. Meskers, A.J. Janssen, Electronic Memory Effects in a Sexithiophene-Poly(ethylene oxide) Block Copolymer Doped with NaCl. Combined Diode and Resistive Switching Behavior, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2707–2712. doi:10.1021/cm0603497.
- [43] M. Boussoualem, R. Chan, Y. King, J. Brun, B. Duponchel, M. Ismaili, M. Boussoualem, R. Chan, Y. King, J. Brun, B. Duponchel, M. Ismaili, F. Roussel, Electro-optic and dielectric properties of optical switching devices based on liquid crystal dispersions and driven by conducting polymer [poly(3,4-ethylene dioxythiophene):polystyrene sulfonate(PEDOT:PSS)]-coated electrodes, *J. Appl. Phys.* 108 (2010). doi:10.1063/1.3518041.
- [44] Y.C. Huang, T.Y. Lo, C.H. Chen, K.H. Wu, C.M. Lin, W.T. Whang, Electrospinning of magnesium-ion linked binder-less PEDOT:PSS nanofibers for sensing organic gases, *Sensors Actuators, B Chem.* 216 (2015) 603–607. doi:10.1016/j.snb.2015.03.081.
- [45] E.J. Oh, K.S. Jang, A.G. MacDiarmid, High molecular weight soluble polypyrrole, *Synth. Met.* 125 (2002) 267–272. doi:10.1016/S0379-6779(01)00384-8.
- [46] K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt,

- G.B. Street, "Organic metals": Polypyrrole, a Stable Synthetic "Metallic" Polymer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1979) 854–855. doi:10.1039/C39790000854.
- [47] M. Omastová, M. Trchová, J. Kovářová, J. Stejskal, Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants, *Synth. Met.* 138 (2003) 447–455. doi:10.1016/S0379-6779(02)00498-8.
- [48] R.E. Ionescu, K. Abu-Rabeah, S. Cosnier, R.S. Marks, Improved enzyme retention from an electropolymerized polypyrrole-alginate matrix in the development of biosensors, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1277–1282. doi:10.1016/j.elecom.2005.09.009.
- [49] H.K. Song, B. Toste, K. Ahmann, D. Hoffman-Kim, G.T.R. Palmore, Micropatterns of positive guidance cues anchored to polypyrrole doped with polyglutamic acid: A new platform for characterizing neurite extension in complex environments, *Biomaterials.* 27 (2006) 473–484. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.06.030.
- [50] W.R. Stauffer, X.T. Cui, Polypyrrole doped with 2 peptide sequences from laminin, *Biomaterials.* 27 (2006) 2405–2413. doi:10.1016/j.biomaterials.2005.10.024.
- [51] M. Hughes, M.S.P. Shaffer, A.C. Renouf, C. Singh, G.Z. Chen, D.J. Fray, A.H. Windle, Electrochemical capacitance of nanocomposite films formed by coating aligned arrays of carbon nanotubes with polypyrrole, *Adv. Mater.* 14 (2002) 382–385. doi:10.1002/1521-4095(20020304)14:5<382::AID-ADMA382>3.0.CO;2-Y.
- [52] J. Wu, Q. Li, L. Fan, Z. Lan, P. Li, J. Lin, S. Hao, High-performance polypyrrole nanoparticles counter electrode for dye-sensitized solar cells, *J. Power Sources.* 181 (2008) 172–176. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.029.
- [53] V.T. Truong, P.K. Lai, B.T. Moore, R.F. Muscat, M.S. Russo, Corrosion protection of magnesium by electroactive polypyrrole/paint coatings, *Synth. Met.* 110 (2000) 7–15. doi:10.1016/S0379-6779(99)00174-5.
- [54] S. Hara, T. Zama, W. Takashima, K. Kaneto, Polypyrrole-metal coil composite actuators as artificial muscle fibres, *Synth. Met.* 146 (2004) 47–55. doi:10.1016/j.synthmet.2004.06.021.
- [55] and G.B.S. J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi, Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping, *Phys. Rev. B.* 30 (1984) 1023–1025. doi:10.1103/PhysRevB.30.1023.
- [56] B. Adhikari, S. Majumdar, Polymers in sensor applications, *Prog. Polym. Sci.* 29 (2004) 699–766. doi:10.1016/j.progpolymsci.2004.03.002.
- [57] H. Bai, G. Shi, Gas sensors based on conducting polymers, *Sensors.* 7 (2007) 267–307. doi:10.3390/s7030267.

- [58] U.E. Spichiger-Keller, *Chemical Sensors and Biosensors for Medical and Biological Applications*, *Entre Sci. Cult.* (1998) 17–35. doi:10.4000/books.pum.10440.
- [59] G. Korotcenkov, *Handbook of Gas Sensor Materials*, 2014. doi:10.1007/978-1-4614-7388-6.
- [60] D. Li, Y. Jiang, Z. Wu, X. Chen, Y. Li, Self-assembly of polyaniline ultrathin films based on doping-induced deposition effect and applications for chemical sensors, *Sensors Actuators B Chem.* 66 (2000) 125–127. doi:10.1016/S0925-4005(00)00315-4.
- [61] V.C. Nguyen, Electrical and chemical sensing properties of doped polypyrrole/gold Schottky barrier diodes, *Thin Solid Films.* 338 (1999) 142–148. doi:10.1016/S0040-6090(98)01060-8.
- [62] B. Kay, H. An, S.Y. Jeong, H.R. Hwang, Y.H. Lee, Enhanced Sensitivity of a Gas Sensor Incorporating Single-Walled Carbon Nanotube  $\pm$  Polypyrrole Nanocomposites \*\*, (2004) 1005–1009. doi:10.1002/adma.200306176.
- [63] H. Liu, J. Kameoka, D.A. Czaplewski, H.G. Craighead, Polymeric Nanowire Chemical Sensor, (2004). doi:10.1021/nl049826f.
- [64] J.C. Bittencourt, B.H. de Santana Gois, V.J. Rodrigues de Oliveira, D.L. da Silva Agostini, C. de Almeida Olivati, Gas sensor for ammonia detection based on poly(vinyl alcohol) and polyaniline electrospun, *J. Appl. Polym. Sci.* 136 (2018) 47288. doi:10.1002/app.47288.
- [65] J.W. Gardner, P.N. Bartlett, K.F.E. Pratt, Modelling of gas-sensitive conducting polymer devices, *IEE Proc. Circuits, Devices Syst.* 142 (1995) 321–333. doi:10.1049/ip-cds:19952170.
- [66] E. Zampetti, S. Pantalei, A. Muzyczuk, A. Bearzotti, F. De Cesare, C. Spinella, A. Macagnano, *Sensors and Actuators B : Chemical* A high sensitive NO<sub>2</sub> gas sensor based on PEDOT – PSS / TiO<sub>2</sub> nanofibres, *Sensors Actuators B. Chem.* 176 (2013) 390–398. doi:10.1016/j.snb.2012.10.005.
- [67] E. Zampetti, S. Pantalei, A. Bearzotti, C. Bongiorno, F. De Cesare, C. Spinella, A. Macagnano, TiO<sub>2</sub> nanofibrous chemoresistors coated with pedot and pani blends for high performance gas sensors, *Procedia Eng.* 47 (2012) 937–940. doi:10.1016/j.proeng.2012.09.300.
- [68] E. Zampetti, A. Macagnano, S. Pantalei, A. Bearzotti, PEDOT:PSS coated titania nanofibers for NO<sub>2</sub> detection: Study of humidity effects, *Sensors Actuators, B Chem.* 179 (2013) 69–73. doi:10.1016/j.snb.2012.09.107.
- [69] Y. Wang, W. Jia, T. Strout, A. Schempf, H. Zhang, B. Li, J. Cui, Ammonia Gas Sensor

- Using Polypyrrole-Coated TiO<sub>2</sub>/ZnO Nanofibers, *Electroanalysis*. 21 (2009) 1432–1438. doi:10.1002/elan.200904584.
- [70] E. Tavakkol, H. Tavanai, A. Abdolmaleki, M. Morshed, Production of conductive electrospun polypyrrole/poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers, *Synth. Met.* 231 (2017) 95–106. doi:10.1016/j.synthmet.2017.06.017.
- [71] T. Mechanism, Sensing Behaviors of Polypyrrole Nanotubes Prepared in Reverse Microemulsions: Effects, *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 14074–14077. doi:10.1021/jp061423b.
- [72] I.S. Chronakis, S. Grapenson, A. Jakob, Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties, *Polymer (Guildf)*. 47 (2006) 1597–1603. doi:10.1016/j.polymer.2006.01.032.
- [73] C. Merlini, S. Almeida, M. Akira, D. Ávila, W. Herwig, G. Marriz, D.O. Barra, Development of a novel pressure sensing material based on polypyrrole-coated electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers, *Mater. Sci. Eng. B*. 179 (2014) 52–59. doi:10.1016/j.mseb.2013.10.003.
- [74] H. Qin, A. Kulkarni, H. Zhang, H. Kim, D. Jiang, T. Kim, Polypyrrole thin film fiber optic chemical sensor for detection of VOCs, *Sensors Actuators, B Chem.* 158 (2011) 223–228. doi:10.1016/j.snb.2011.06.009.
- [75] M. Šetka, J. Drbohlavová, J. Hubálek, Nanostructured polypyrrole-based ammonia and volatile organic compound sensors, *Sensors (Switzerland)*. 17 (2017) 1–28. doi:10.3390/s17030562.
- [76] C.W. Lin, B.J. Hwang, C.R. Lee, Methanol sensors based on the conductive polymer composites from polypyrrole and poly(vinyl alcohol), *Mater. Chem. Phys.* 55 (1998) 139–144.
- [77] S. Bagchi, R. Achla, S.K. Mondal, Electrospun polypyrrole-polyethylene oxide coated optical fiber sensor probe for detection of volatile compounds, *Sensors Actuators, B Chem.* 250 (2017) 52–60. doi:10.1016/j.snb.2017.04.146.
- [78] A.I. Gopalan, K.P. Lee, K.P. Manian, P. Santhosh, K.D. Song, D.D. Lee, Fabrication of functional nanofibrous ammonia sensor, 2006 6th IEEE Conf. Nanotechnology, IEEE-NANO 2006. 2 (2006) 783–786. doi:10.1109/nano.2006.247775.
- [79] D. Aussawasathien, S. Sahasithiwat, L. Menbangpung, Electrospun camphorsulfonic acid doped poly(o-toluidine)-polystyrene composite fibers: Chemical vapor sensing, *Synth. Met.* 158 (2008) 259–263. doi:10.1016/j.synthmet.2008.01.007.
- [80] N.L. Lala, V. Thavasi, S. Ramakrishna, Preparation of surface adsorbed and impregnated

- multi-walled carbon nanotube/nylon-6 nanofiber composites and investigation of their gas sensing ability, *Sensors*. 9 (2009) 86–101. doi:10.3390/s90100086.
- [81] S. V. Fridrikh, J.H. Yu, M.P. Brenner, G.C. Rutledge, Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 4. doi:10.1103/PhysRevLett.90.144502.
- [82] D.H. Reneker, A.L. Yarin, Bending Instability of Electrically Charged Liquid Jets of Polymer Solutions in Electrospinning, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4531–4547. doi:10.1063/1.373532.
- [83] X. Lu, X. Liu, W. Zhang, C. Wang, Y. Wei, Large-scale synthesis of tungsten oxide nanofibers by electrospinning, *J. Colloid Interface Sci.* 298 (2006) 996–999. doi:10.1016/j.jcis.2006.01.032.
- [84] N. Bhardwaj, S.C. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 325–347. doi:10.1016/j.biotechadv.2010.01.004.
- [85] T. Subbiah, G.S. Bhat, R.W. Tock, S. Parameswaran, S.S. Ramkumar, Electrospinning of nanofibers, *J. Appl. Polym. Sci.* 96 (2005) 557–569. doi:10.1002/app.21481.
- [86] A. Chinnappan, H. Kim, Nanocatalyst: Electrospun nanofibers of PVDF - Dicationic tetrachloronickelate (II) anion and their effect on hydrogen generation from the hydrolysis of sodium borohydride, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 18851–18859. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.170.
- [87] M. Gorji, R. Bagherzadeh, H. Fashandi, *Electrospun nanofibers in protective clothing*, Elsevier Ltd., 2017. doi:10.1016/B978-0-08-100907-9.00021-0.
- [88] A. Frenot, I.S. Chronakis, Polymer nanofibers assembled by electrospinning, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8 (2003) 145–155. doi:10.1016/S1359-0294.
- [89] R. Sridhar, J.R. Venugopal, S. Sundarrajan, R. Ravichandran, B. Ramalingam, S. Ramakrishna, Electrospun nanofibers for pharmaceutical and medical applications, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 21 (2011) 451–468. doi:10.1016/S1773-2247(11)50075-9.
- [90] S. Aznar-Cervantes, M.I. Roca, J.G. Martinez, L. Meseguer-Olmo, J.L. Cenis, J.M. Morales, T.F. Otero, Fabrication of conductive electrospun silk fibroin scaffolds by coating with polypyrrole for biomedical applications, *Bioelectrochemistry*. 85 (2012) 36–43. doi:10.1016/j.bioelechem.2011.11.008.
- [91] Z. Mohammadi, M. Sharif Zak, H. Majdi, E. Mostafavi, M. Barati, H. Lotfimehr, K. Ghaseminasab, H. Pazoki-Toroudi, T.J. Webster, A. Akbarzadeh, The effect of chrysin–curcumin-loaded nanofibres on the wound-healing process in male rats, *Artif. Cells, Nanomedicine Biotechnol.* 47 (2019) 1642–1652.

- doi:10.1080/21691401.2019.1594855.
- [92] P.M.D. Portela, Montagem e Automatização de um Sistema de Electrospinning. Dissertação (Mestrado em Engenharia Eletrônica Industrial e Computadores). Programa de Pós Graduação em Eletrônica Industrial, Universidade do Minho, Porto, 2010.
- [93] Y. Liao, C.H. Loh, M. Tian, R. Wang, A.G. Fane, Progress in electrospun polymeric nanofibrous membranes for water treatment: Fabrication, modification and applications, *Prog. Polym. Sci.* 77 (2018) 69–94. doi:10.1016/j.progpolymsci.2017.10.003.
- [94] H. Wang, Q. Liu, Q. Yang, Y. Li, W. Wang, L. Sun, C. Zhang, Y. Li, Electrospun poly(methyl methacrylate) nanofibers and microparticles, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 1032–1038. doi:10.1007/s10853-009-4035-1.
- [95] L.M. Guerrini, M.C. Branciforti, R.E.S. Bretas, M.P. De Oliveira, Eletrofição do poli(álcool vinílico) via solução aquosa, *Polimeros.* 16 (2006) 286–293. doi:10.1590/s0104-14282006000400007.
- [96] S. Bian, S. Jayaram, E.A. Cherney, Electrospinning as a New Method of Preparing Nanofilled Silicone Rubber Composites, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 19 (2012) 777–785. doi:10.1109/TDEI.2012.6215080.
- [97] C. Pantano, A.M. Gañán-Calvo, A. Barrero, Zeroth-order, electrohydrostatic solution for electrospaying in cone-jet mode, *J. Aerosol Sci.* 25 (1994) 1065–1077. doi:10.1016/0021-8502(94)90202-X.
- [98] R.M. Nezarati, M.B. Eifert, E. Cosgriff-hernandez, Effects of Humidity and Solution Viscosity on Electrospun Fiber Morphology, *Tissue Eng. Part C Methods.* 19 (2013) 810–819. doi:10.1089/ten.tec.2012.0671.
- [99] P. Supaphol, S. Chuangchote, On the electrospinning of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats: A revisit, *J. Appl. Polym. Sci.* 108 (2008) 969–978. doi:10.1002/app.27664.
- [100] E.A. da Silva, Efeito da adição de moléculas anfifílicas na formação de filmes Langmuir e Langmuir-Blodgett de derivados alquilados do politiofeno: aplicação em sensores, Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.
- [101] S. Barth, H. Ba, H. Rost, H.H. Ho, Extrinsic and intrinsic dc photoconductivity in a conjugated polymer, *56* (1997) 3844–3851. doi:10.1103/PhysRevB.56.3844.
- [102] J. Kumar, R.K. Singh, S. Chand, V. Kumar, R.C. Rastogi, R. Singh, dc electrical conduction and morphology of poly ( 3-octylthiophene ) films, *J. Phys. D Appl. Phys.* 39 (2006) 196–202. doi:10.1088/0022-3727/39/1/029.
- [103] N. Li, X. hong Qin, E. long Yang, S. yuan Wang, Effect on instability section of PVA

- electrospinning nanofibers by adding LiCl, *Mater. Lett.* 62 (2008) 1345–1348. doi:10.1016/j.matlet.2007.08.048.
- [104] B. Zeytuncu, S. Akman, O. Yucel, M. Kahraman, Preparation and characterization of UV-cured hybrid polyvinyl alcohol nanofiber membranes by electrospinning, *Mater. Res.* 17 (2014) 565–569. doi:10.1590/S1516-14392014005000055.
- [105] J.C. Bittencourt, Fabricação e Caracterização de nanofibras condutoras de Poli(álcool vinílico) com Polianilina (PVA/PANI) para a utilização em sensores de gás amônia, Dissertação de Mestrado (Mestre em Ciências e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2017.
- [106] Q.P. Pham, U. Sharma, A.G. Mikos, Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review, *Tissue Eng.* 12 (2006) 1197–211. doi:10.1089/ten.2006.12.1197.
- [107] Y. Tan, Y. Song, Q. Zheng, Hydrogen bonding-driven rheological modulation of chemically reduced graphene oxide/poly(vinyl alcohol) suspensions and its application in electrospinning, *Nanoscale.* 4 (2012) 6997. doi:10.1039/c2nr32160b.
- [108] J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C. Beck Tan, The effect of processing variables on the morphology of electrospun, *Polymer (Guildf).* 42 (2001) 261–272.
- [109] N. V Bhat, A.P. Gadre, V.A. Bambole, Structural, mechanical, and electrical properties of electropolymerized polypyrrole composite films, *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 2511–2517. doi:10.1002/app.1359.
- [110] I. Rawal, A. Kaur, Synthesis of mesoporous polypyrrole nanowires/nanoparticles for ammonia gas sensing application, *Sensors Actuators A. Phys.* 203 (2013) 92–102. doi:10.1016/j.sna.2013.08.023.
- [111] S. Bagchi, R. Achla, S.K. Mondal, Electrospun polypyrrole-polyethylene oxide coated optical fiber sensor probe for detection of volatile compounds, *Sensors Actuators B. Chem.* (2017). doi:10.1016/j.snb.2017.04.146.